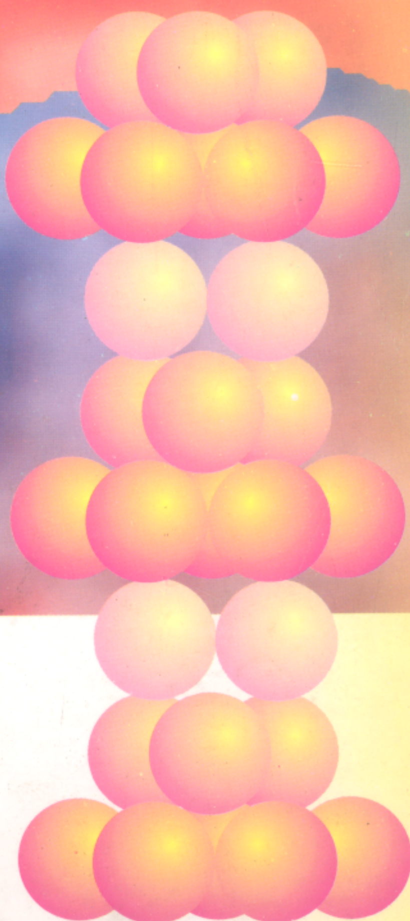
NGUYỄN KHẮC XƯƠNG

VẬT LIỆU
KIM LOẠI MÀU





NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

NGUYỄN KHẮC XƯƠNG

VẬT LIỆU KIM LOẠI MÀU



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Trong ba nhóm vật liệu phổ biến: vật liệu vô cơ, hữu cơ và kim loại, tạo nền tảng cho quá trình tiến hoá của loài người thì vật liệu kim loại đóng vai trò quan trọng đặc biệt. Nhờ chúng nhân loại đã làm nên những tiến bộ nhảy vọt trong khoa học và công nghệ.

Vật liệu kim loại màu tiềm tàng các tính chất cơ, lý, hoá đặc biệt, rất phong phú và đa dạng. Nhiều yêu cầu "hóc búa" về chức năng của các thiết bị, kết cấu, dụng cụ trong các lĩnh vực công nghệ cao như điện tử, tin học, hàng không vũ trụ, năng lượng nguyên tử... hoàn toàn có thể tìm được câu trả lời trong nhóm vật liệu kim loại kim màu - "miền đất hứa" mà các nhà vật liệu hướng tới để nghiên cứu, khai thác.

Việc nghiên cứu sử dụng đúng đắn, hiệu quả vật liệu kim loại màu, đòi hỏi sự hiểu biết sâu sắc về tổ chức, tính chất và đặc điểm quá trình chuyển biến pha xảy ra khi gia công, chế tạo chúng.

Cuốn sách này được biên soạn để phục vụ cho chương trình đào tạo của chuyên ngành về vật liệu hoặc các ngành khác có liên quan như cơ khí, động lực, thiết bị hoá học, máy năng lượng, v.v...

Đây cũng là tài liệu tham khảo cho các kỹ sư và những người quan tâm nghiên cứu, sử dụng vật liệu kim loại màu.

Nội dung cuốn sách này gồm tám chương sắp xếp theo thứ tự tăng dần của khối lượng riêng:

***Chương 1** : Nhôm và hợp kim nhôm.*

***Chương 2** : Magie và hợp kim magie.*

***Chương 3** : Titan và hợp kim titan.*

***Chương 4** : Đồng và hợp kim đồng.*

***Chương 5** : Niken và hợp kim niken.*

***Chương 6** : Các kim loại Pb, Sn, Zn và hợp kim của chúng.*

***Chương 7** : Các kim loại khó chảy và hợp kim của chúng.*

***Chương 8** : Vật liệu kim loại màu đặc biệt.*

Đối với mỗi chương, đối tượng kim loại và hợp kim được khảo sát theo các chuyên mục :

- Đặc điểm, tổ chức và tính chất ở trạng thái nguyên chất.

- Quy luật tương tác với các nguyên tố hợp kim và quá trình chuyển pha.

- Tính chất công nghệ và phạm vi ứng dụng.

So với giáo trình kim loại học và nhiệt luyện các kim loại hợp kim màu xuất bản năm 1983, cuốn sách này được bổ sung nhiều nội dung mới ở từng phần và có thêm chương "Vật liệu kim loại màu đặc biệt" đề cập vật liệu trên cơ sở pha liên kim loại, hợp kim berili và compozit trên nền kim loại màu.

Các ký hiệu vật liệu chủ yếu được sử dụng theo TCVN có đối chiếu với các tiêu chuẩn hiện hành của Liên bang Nga và một số quốc gia khác.

Tác giả bày tỏ sự biết ơn và ghi đậm những kỷ niệm sâu sắc về cố Giáo sư TSKH Lê Công Dưỡng, người đã dành nhiều tâm huyết để nghiên cứu và giảng dạy khoa học vật liệu kim loại màu, đồng thời đã góp những ý kiến quý báu cho bản đề cương soạn thảo giáo trình "Kim loại học và nhiệt luyện các kim loại và hợp kim màu" xuất bản năm 1983 - tiền thân của cuốn sách này.

Xin chân thành cám ơn tập thể Bộ môn Vật liệu học và Nhiệt luyện đã động viên và dành những điều kiện thuận lợi cho quá trình biên soạn cuốn sách.

Tác giả đặc biệt cảm nhận và biết ơn sự giúp đỡ tận tình của các đồng nghiệp: Phạm Minh Phương, Lê Thị Chiều, Nguyễn Minh Vượng, Nguyễn Anh Sơn, Trần Thanh Tùng trong việc hoàn thành bản thảo cuốn sách theo kế hoạch.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng trong quá trình biên soạn và chuẩn bị bản thảo, nhưng nhất định không tránh khỏi còn những thiếu sót.

Rất mong nhận được ý kiến đóng góp của bạn đọc để cuốn sách được hoàn thiện hơn.

Các ý kiến xin gửi về địa chỉ: Bộ môn Vật liệu học và Nhiệt luyện Khoa Luyện kim và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Tác giả

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1

NHÔM VÀ HỢP KIM CỦA NHÔM

1.1. LÝ THUYẾT CHUNG VỀ NHÔM VÀ HỢP KIM NHÔM

1.1.1. Khái niệm chung

Ngày nay nhôm là kim loại rất quen thuộc trong đời sống con người. Tuy vậy, về mặt lịch sử nhôm thuộc loại các nguyên tố "trẻ". Nhôm được tìm ra năm 1808. Công lao ấy thuộc về Davy. Nhờ các phản ứng hóa học ông đã tách được nguyên tố kim loại nhẹ, có màu sáng và gọi tên là alumin.

Bắt đầu từ những năm 30 của thế kỷ 19 người ta đã sản xuất nhôm trên quy mô công nghiệp bằng phương pháp hóa học. Tuy nhiên sản lượng hàng năm rất nhỏ.

Tính từ năm 1854 đến 1890 toàn thế giới sản xuất được khoảng 200 tấn nhôm. Vào những năm cuối cùng của thế kỷ 19 tức là từ năm 1890 nhôm được sản xuất bằng phương pháp điện phân dung dịch oxyt nhôm (Al_2O_3) nóng chảy trong criolit (Na_3AlF_6). Nhờ phương pháp mới này sản lượng nhôm tăng lên nhanh chóng. Chỉ trong vòng 9 năm từ 1890 đến 1899 thế giới sản xuất được 28.000 tấn nhôm. Riêng năm 1930 sản lượng nhôm đạt tới 270.000 tấn. Năm 1968 sản lượng nhôm là 8.386.200 tấn. Từ năm 1960 hàng năm sản lượng tăng 15%, những năm gần đây chỉ tăng 5%/năm.

Ngày nay, khi nhịp độ sản xuất nhôm tăng lên mạnh hơn, vị trí của vật liệu kim loại này được đưa lên hàng thứ hai sau thép.

Hợp kim Al đầu tiên ra đời vào năm 1906. Đó là hợp kim do Alfred Wienmer tìm ra; hiện nay được phát triển thành các đura trên cơ sở hệ Al - Cu - Mg đang được sử dụng rộng rãi.

Sản lượng và nhu cầu ứng dụng nhôm so với các kim loại kết cấu khác tăng lên không ngừng.

Những ưu điểm chính của nhôm là trọng lượng riêng nhỏ; độ dẫn điện, dẫn nhiệt cao, khả năng chống ăn mòn trong nhiều môi trường khá tốt.

Độ bền riêng của hợp kim nhôm khoảng 16,5, trong khi đó của thép là 15,4.

Vì vậy, khi ứng dụng hợp kim nhôm làm vật liệu kết cấu, nó tỏ ra có những ưu điểm lớn.

Về mặt trữ lượng, nhôm nhiều hơn sắt. Theo tính toán, nhôm chiếm 8,8% còn sắt chỉ chiếm 5,1% trọng lượng vỏ trái đất.

1.1.2. Tính chất của nhôm

1.1.2.1. Đặc điểm về tổ chức

Nhôm có số thứ tự 13, thuộc nhóm III của bảng tuần hoàn Mendeleev. Cấu hình điện tử của nhôm có dạng sau: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

Thế ion hóa của điện tử lớp 3p bằng 5,98 eV , của điện tử lớp 3s bằng 18,82 và 28,44 eV. Tương ứng với các thế ion hóa ấy, có thể xuất hiện các ion Al^{+1} và Al^{+3}. Bên cạnh oxyt Al_2O_3 rất bền có thể xuất hiện các hợp chất Al_2O, AlF, AlCl rất kém ổn định.

Độ lớn của hạt nhôm khi kết tinh phụ thuộc vào lượng tạp chất. Với điều kiện kết tinh như nhau, nhôm sạch 99,8% có độ hạt từ 1 - 2mm, còn nhôm sạch 99,99% có thể nhận được hạt với kích thước tới 10mm.

Nhôm kết tinh ở dạng mạng lập phương tâm mặt (A_1), chu kỳ mạng a = 0,40413nm.

1.1.2.2. Tính chất của nhôm

a) Tính chất vật lý

Một số tính chất vật lý quan trọng của nhôm trình bày trong bảng 1.1

Thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt của nhôm khá nhỏ, bằng 0,23 barn/nguyên tử.

Bảng 1.1. Các tính chất vật lý cơ bản của kim loại màu

Tính chất	Kim loại					
	Be	Mg	Al	Ti	Ni	Cu
Số thứ tự nguyên tố	5	12	13	22	28	29
Nguyên tử lượng	9,013	24,32	26,981	47,88	58,70	63,54
Khối lượng riêng ở 20^0C, g/cm^3	1,8477	1,737	2,698	4,507	8,897	8,94
Nhiệt độ chảy lỏng, ^{0}C	1287	650	660,24	1668	1455	1083
Nhiệt độ sôi, ^{0}C	2450	1107	2520	3169	2822	2360
Đường kính nguyên tử, nm	0,226	0,320	0,286	0,290	0,248	0,256
Nhiệt ẩn chảy lỏng, kJ/kg	1625	357	389,37	358,3	302	205
Nhiệt ẩn hóa hơi, kJ/kg	24395	5498	10885	9790	6376	6340
Tỷ nhiệt ở 20^0C, J/(kg.K)	1826	1047,6	961,7	521	450	385
Độ dẫn nhiệt ở 20^0C, W/(m.K)	2930	167	221,5	21,9	88,5	387
Hệ số dãn nở nhiệt ở 25^0C, $10^6.K^{-1}$	12	26	23,3	9,2	13,5	16,8
Điện trở suất ở 20^0C, $\mu\Omega$ .m	0,04	0,045	0,02767	0,58	0,0684	0,0172
Mođun đàn hồi E, GPa	311,1	44,1	70,6	103	203	125
Mođun trượt, GPa	140	17,854	27	39,2	73	46,4

Nhôm là kim loại có nhiệt độ chảy thấp. Nhiệt độ nóng chảy của nó phụ thuộc vào độ sạch

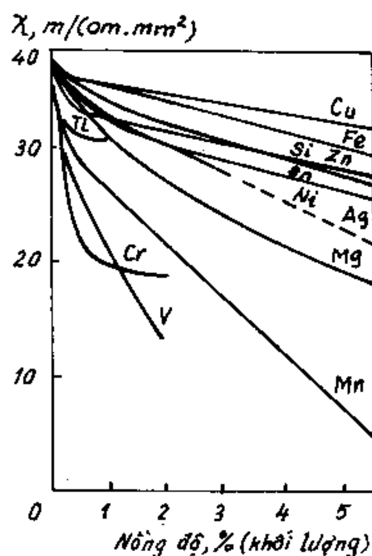
Nhôm 99,99% nóng chảy ở 660,24^{0}C nhưng nhôm 99,5% sẽ nóng chảy thấp hơn ở 658^{0}C.

Nhôm rất nhẹ, mật độ của nó là 2,7g/cm^3

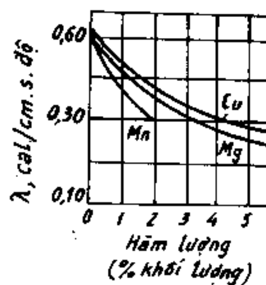
Độ dẫn nhiệt, dẫn điện cao của nhôm phụ thuộc vào lượng tạp chất (hình1.1 và 1.2)

Nhôm sạch 99,97% dẫn điện bằng khoảng 65,5% so với Cu, còn nhôm sạch 99,5% dẫn điện kém hơn, chỉ bằng 61,6%.

Ở 200^{0}C, nhôm sạch 99,49% có độ dẫn nhiệt là 0,500 kcal/cm.s.độ; khi độ sạch tăng lên 99,9% , nhôm có độ dẫn nhiệt là 0,82 kcal/cm.s.độ.



Hình 1.1. Ảnh hưởng của một số nguyên tố đến độ dẫn nhiệt của Al.



Hình 1.2. Ảnh hưởng của một số nguyên tố đến độ dẫn điện của Al.

Thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt của nhôm nhỏ, điều ấy hứa hẹn khả năng ứng dụng hợp kim nhôm trong lò phản ứng hạt nhân.

b) Cơ tính

Độ bền, cứng của nhôm phụ thuộc lượng tạp chất và trạng thái gia công biến dạng. Nhôm sạch 99,996% sau cán nguội có độ bền nhỏ, σ_b=114,1MPa; sau khi ủ độ bền càng nhỏ hơn, σ_b = 48,1MPa. Độ dãn dài tương ứng với hai trạng thái này là δ = 5,5% và 48,8%.

Nhiệt độ kết tinh lại của nhôm tương đối thấp và cũng phụ thuộc vào độ sạch.

Sau khi biến dạng nguội, nhôm sạch 99,994% bắt đầu kết tinh lại ở 150^0C và ở 270^0C quá trình kết tinh lại kết thúc.

Đối với nhôm siêu sạch 99,999% quá trình kết tinh lại xảy ra ngay ở -37^0 C và hoàn thành sau một vài ngày đêm.

c) Tính chống ăn mòn

Nhôm là kim loại có hoạt tính hóa học cao. Ở ngoài không khí nhôm bị mất vẻ sáng lóng lánh do tạo màng oxyt . Màng oxyt nhôm không có rỗ xốp, độ sít chặt cao và liên kết bền với nền kim loại. Chiều dày của màng này phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thường màng dày khoảng 5 - 10nm; khi nung lên nhiệt độ cao gần nhiệt độ chảy, chiều dày của màng có thể tới 200nm.

Chính do màng oxyt có cấu tạo sít chặt và liên kết bền vững với kim loại nền mà nhôm có tính ổn định chống ăn mòn khá cao trong nhiều môi trường hóa học.

Khả năng chống ăn mòn của nhôm phụ thuộc vào thành phần tạp chất và đặc tính của môi trường.

Trong môi trường axit vô cơ, khi tăng nhiệt độ, tốc độ ăn mòn nhôm tăng lên.

Ảnh hưởng của nồng độ cần phải xét đối với từng axit cụ thể. Ví dụ như axit nitric loãng ăn mòn nhôm mạnh hơn khi đậm đặc. Trái lại dung dịch axit H_2SO_4 loãng tác dụng với nhôm rất yếu. Khi tăng nhiệt độ và nồng độ dung dịch, tác dụng gây ăn mòn nhôm tăng lên.

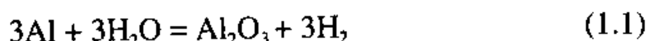
Trong dung dịch axit H_3PO_4 quá trình ăn mòn nhôm xảy ra chậm; nhưng nhôm bị ăn mòn rất nhanh trong hỗn hợp HCl và HF.

Khả năng chống ăn mòn trong dung dịch kiềm của nhôm rất nhỏ. Ví dụ xút NaOH gây ra ăn mòn nhôm rất nhanh.

Nhôm tỏ ra ổn định trong rất nhiều dung dịch axit hữu cơ.

Ở nhiệt độ thường nhôm không tác dụng với nước, hơi nước, khí CO và CO_2. Nhưng khi nhiệt độ tăng lên tình hình sẽ khác đi.

Hơi nước tác dụng với nhôm khá nhanh ở vùng nhiệt độ 500^0C và cao hơn theo phản ứng:



$$3Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 3H_2 \qquad (1.1)$$

Hyđro tạo ra trong phản ứng một phần đi vào khí quyển, một phần khuếch tán vào nhôm.

So với các khí khác, hyđro có khả năng hòa tan vào nhôm mạnh nhất.

Độ hòa tan của hyđro trong nhôm tính trên 100g, biến đổi phụ thuộc vào nhiệt độ và trạng thái như sau:

Ở 350^0C hòa tan được	$0{,}002cm^3$
Ở 660^0C thể rắn hòa tan được	$0{,}036\ cm^3$
Ở 660^0C thể lỏng hòa tan được	$0{,}60\ cm^3$
Ở 1000^0C hòa tan được	$3{,}5\ cm^3$

Sự thay đổi đột ngột độ hòa tan chất khí khi chuyển từ trạng thái lỏng sang rắn là nguyên nhân gây ra rỗ xốp khi kết tinh.

1.1.3. Quy luật tác dụng của nguyên tố hợp kim với nhôm

Việc nghiên cứu khả năng hòa tan của nguyên tố hợp kim vào nhôm chỉ ra rằng không có nguyên tố nào tạo được với nhôm dung dịch rắn hòa tan vô hạn.

Độ hòa tan tăng lên theo vị trí sắp xếp nguyên tố gần nhôm trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

Ở bảng 1.2 trình bày độ hòa tan của một số nguyên tố thường gặp trong nhôm

Bảng 1.2. Các nguyên tố hợp kim thường gặp trong nhôm

Kim loại	Số thứ tự trong bảng tuần hoàn Mendeleev	Nhiệt độ nóng chảy	Dạng giản đồ pha từ phía nhôm	Độ hòa tan cực đại(theo khối lượng)
Liti	3	179	Cùng tinh có HCHH	6,77
Berili	4	1264	Cùng tinh không có HCHH	0,05
Bor	5	2300	Cùng tinh có HCHH	0,05
Natri	11	97,7	Đơn tinh không có HCHH	0,002
Magie	12	651	Cùng tinh có HCHH	17,40
Silic	14	1440	Cùng tinh không có HCHH	1,65
Titan	22	1665	Bao tinh có HCHH	0,28
Vanadi	23	1900	Cũng thế	0,37
Crom	24	1875	Cũng thế	0,72
Mangan	25	1248	Cùng tinh có HCHH	1,40
Sắt	26	1535	Cùng tinh có HCHH	1,40
Niken	28	1455	Cùng tinh có HCHH	0,05
Đồng	29	1083	Cùng tinh có HCHH	5,65
Kẽm	30	419,5	Cùng tinh không có HCHH	85,2
Ziriconi	40	1852	Bao tinh có HCHH	0,28
Molipđen	42	2625	Bao tinh có HCHH	0,20
Bạc	47	960,5	Cùng tinh có HCHH	55,6
Cađimi	48	320,9	Đơn tinh không có HCHH	0,45
Thiếc	50	321,9	Cùng tinh không có HCHH	0,02
Stibi	51	503,5	Cùng tinh có HCHH	0,1
Xeri	58	804	Cùng tinh có HCHH	0,05
Chì	82	327,4	Đơn tinh có HCHH	0,2
Bismut	83	271	Đơn tinh không có HCHH	0,2

Các nguyên tố Bi, Na, Pb, Cd... ngay ở trạng thái lỏng cũng hòa tan có hạn và tạo ra giản đồ dạng đơn tinh.

Các nguyên tố kim loại chuyển tiếp Ti, Mo, Zr, V và Cr tạo ra giản đồ dạng bao tinh có hợp chất hóa học.

Các nguyên tố còn lại tạo với nhôm giản đồ có phản ứng cùng tinh.

1.1.4. Tổ chức và tính chất của hợp kim nhôm trong trạng thái đúc

1.1.4.1. Vai trò của tổ chức khi đúc đối với tính chất của bán thành phẩm

Tổ chức và tính chất các bán thành phẩm biến dạng phụ thuộc rất nhiều vào tổ chức thỏi đúc. Chất lượng thỏi đúc quyết định bởi hình dáng, kích thước hạt và tổ chức bên trong. Hạt trong thỏi đúc có thể thô to hoặc nhỏ mịn. Hình dạng của chúng có thể đều trục, kéo dài... Cấu trúc bên trong hạt được quyết định bởi hình dáng và kích thước nhánh cây kết tinh trước, cũng như bởi kích thước, sự phân bố của các hợp chất hóa học (pha liên kim loại).

Cơ tính của vật liệu chịu ảnh hưởng chủ yếu bởi cấu trúc bên trong hạt ở trạng thái đúc, cũng như sau khi nhiệt luyện. Cấu trúc bên trong hạt càng hoàn hảo, độ bền, độ dẻo càng cao.

Sở dĩ tổ chức sau đúc có ảnh hưởng lớn tới cơ tính của bán thành phẩm sau biến dạng là do nó có đặc tính di truyền.

Kích thước hạt của thỏi đúc nhỏ, sẽ càng nhỏ hơn do quá trình biến dạng. Nếu tiến hành ủ kết tinh lại, số lượng tâm mầm sẽ càng nhiều. Đó chính là bản chất của tính di truyền tổ chức đúc, yếu tố ảnh hưởng quyết định đến tổ chức, tính chất bán thành phẩm khi biến dạng.

1.1.4.2. Đặc điểm của tổ chức hợp kim sau đúc

Có nhiều yếu tố gây ảnh hưởng đến độ lớn của hạt trong thỏi đúc.

Tốc độ nguội lớn, nhiệt độ rót khuôn thấp, vật lẫn phi kim loại không tan, tác dụng của biến tính, của siêu âm ... Các yếu tố ấy sẽ làm nhỏ hạt khi kết tinh.

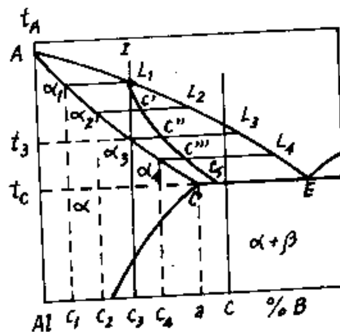
Nếu như ảnh hưởng đến độ lớn của hạt có nhiều yếu tố khác nhau thì ảnh hưởng đến sự hoàn hảo của cấu trúc bên trong, đến kích thước bloc (siêu hạt) chủ yếu là tốc độ nguội.

Để tăng cơ tính của hợp kim nhôm đúc, cần tạo ra tổ chức hạt nhỏ và siêu hạt mịn.

Nghiên cứu đặc điểm phân bố tạp chất và thành phần pha khi đúc hợp kim nhôm, cần dựa vào giản đồ pha. Như đã trình bày ở trên, các hợp kim nhôm thông thường khi kết tinh tuân theo hai dạng giản đồ: cùng tinh và bao tinh.

Phụ thuộc vào tốc độ nguội khi kết tinh, khả năng khuếch tán trong trạng thái rắn và lỏng cũng như giản đồ pha, tổ chức sau khi đúc có các đặc điểm khác nhau.

Để rút ra đặc điểm chung về tổ chức của hợp kim nhôm khi kết tinh theo giản đồ dạng cùng tinh, ta xét hợp kim I hình 1.3.



Hình 1.3. Xét kết tinh hợp kim hệ cùng tinh.

Khi đạt điều kiện cân bằng, kết tinh bắt đầu ở nhiệt độ t_1 với sự tiết ra pha rắn α, có thành phần C_1. Quá trình kết tinh kết thúc ở nhiệt độ t_3 với pha α có thành phần C_3 đúng bằng thành phần của hợp kim.

Trong điều kiện làm nguội khá nhanh khi đúc ứng với thực tế, khuếch tán trong pha rắn không đáng kể. Lúc ấy chỉ đáng quan tâm đến quá trình này trong pha lỏng.

Tại nhiệt độ t_3 ta thấy đồng thời xảy ra hai quá trình sau:



$$L_3 \rightarrow \alpha_3 \qquad (1.2)$$



$$\alpha_2 + L_3 \rightarrow \alpha_3 \qquad (1.3)$$

Quá trình (1.3) ứng với tốc độ nguội nhanh khi đúc sẽ xảy ra không hoàn toàn vì khuếch tán trong pha rắn không kịp và kết quả α_2 + L_3 sẽ còn dư.

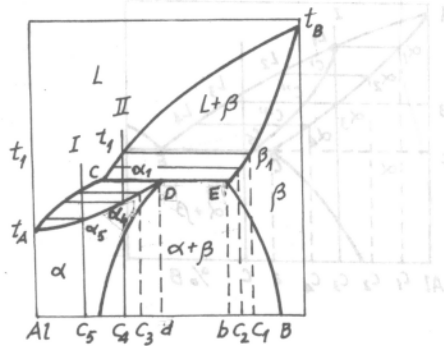
Pha lỏng L_3 sẽ tiếp tục kết tinh cho đến khi đạt tới thành phần L_E.

Lúc này xảy ra phản ứng cùng tinh



$$L_E \rightarrow (\alpha + \beta) \qquad (1.4)$$

và quá trình kết tinh kết thúc.



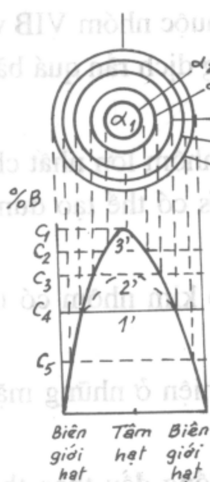
Hình 1.5. Xét kết tinh hợp kim hệ bao tinh.

Như vậy trong nội bộ một hạt, ở trung tâm do kết tinh trước, sẽ có giàu nhôm. Đi ra phía ngoài, do kết tinh sau, thành phần tạp chất giàu lên. Cuối cùng trên biên giới hạt có cùng tinh (α + β). Kiểu tổ chức này đặc trưng đối với mọi hợp kim từ A đến E. Xem hình 1.4.

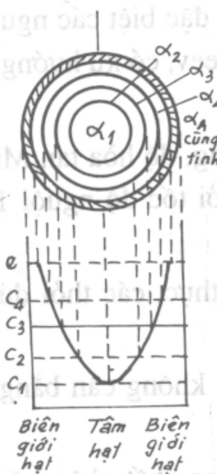
Các hợp kim nhôm kết tinh theo giản đồ bao tinh, sự phân bố nguyên tố hợp kim trong tổ chức xét trên một hạt sau khi kết tinh không cân bằng, xảy ra theo chiều ngược lại.

Ví dụ xét hợp kim I trên hình 1.5. Sản phẩm sau kết tinh là sung dịch rắn α, trong đó nguyên tố hợp kim phân bố giàu nhất ở trung tâm hạt. Ở biên giới, hàm lượng nguyên tố hợp kim rất nhỏ gần phía nhôm nguyên chất, xem hình 1.6

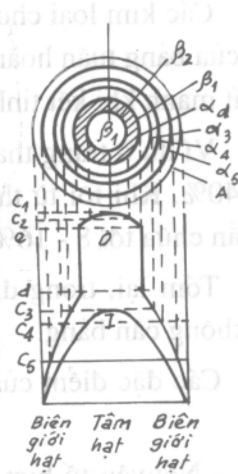
Sự phân bố cấu tử B theo hạt của hợp kim trong hệ thống tạo cùng tinh (hình 1.4), trong hệ thống tạo dung dịch rắn (hình 1.6) và có bao tinh (hình 1.7)



Hình 1.6.



Hình 1.4.



Hình 1.7.

Các hợp kim bên phải điểm C trên hình 1.5 tương tự hợp kim II.

Trong trường hợp kết tinh cân bằng, sau phản ứng bao tinh pha β biến mất, pha lỏng dư tiếp tục kết tinh ra α, tổ chức sau kết tinh là α có thành phần bằng thành phần của hợp kim.

Khi kết tinh không cân bằng, đầu tiên từ pha lỏng tiết ra pha β_{l_1}; thành phần pha lỏng khi đó biến đổi đến L_C, còn thành phần pha rắn biến đổi đến β_E. Lúc này bắt đầu phản ứng bao tinh:



$$L_C + \beta_E \rightarrow \alpha_D \qquad (1.5)$$

Phản ứng (1.5) xảy ra không kịp với quá trình nguội, do vậy L_C và β_E sẽ còn dư.

Pha L_C dư sẽ tiếp tục kết tinh ra α và thành phần thay đổi từ C đến A. Kết quả nhận được tinh thể bên trong là β có thành phần thay đổi và bọc bên ngoài là α cũng có thành phần thay đổi (xem hình 1.7).

Nếu làm nguội với tốc độ lớn (tôi từ thể lỏng, đúc trong khuôn kim loại), khuếch tán trong pha lỏng không kịp xảy ra thì sẽ nhận được dung dịch rắn quá bão hòa.

Các kim loại chuyển tiếp, đặc biệt các nguyên tố thuộc nhóm VIB và VIIB của bảng tuần hoàn Mendeleev, có xu hướng tạo dung dịch rắn quá bão hòa rất mạnh khi kết tinh.

Ví dụ ở trạng thái cân bằng, độ hòa tan Mn trong nhôm lớn nhất chỉ đạt 1,40%. Khi tôi từ thể lỏng với tốc độ nguội 10^5-10^6 °/s có thể tạo dung dịch rắn chứa tới 8 - 16%Mn.

Tóm lại, trong điều kiện thực, các thỏi đúc từ hợp kim nhôm có tổ chức không cân bằng.

Các đặc điểm của tổ chức không cân bằng ấy thể hiện ở những mặt sau:

- Nguyên tố hợp kim và tạp chất phân bố không đồng đều theo thể tích nhánh cây của dung dịch rắn. Vùng chu vi của nhánh cây giàu các nguyên tố có hệ số phân bố nồng độ K < 1 tức là các nguyên tố hạ thấp nhiệt độ chảy của nhôm (ví dụ Cu, Zn, Mg, Sn...) và nghèo các nguyên tố có K > 1, nâng cao nhiệt độ chảy của nhôm (ví dụ Cr, Zr, Ti...).

- Trong thỏi đúc có thể tồn tại các pha "thừa"; nếu do phản ứng cùng tinh thì chúng phân bố theo biên giới các nhánh cây, còn nếu tham gia phản ứng bao tinh thì sẽ phân bố ở bên trong hạt.

Ngoài dạng không cân bằng tổ chức thể hiện trong phạm vi hạt tinh thể, hợp kim nhôm thuộc số các kim loại biểu hiện mạnh nhất các loại thiên tích vùng thuận và vùng nghịch.

1.1.5. Tổ chức và tính chất của hợp kim nhôm sau khi gia công áp lực

Nhôm và đa số các hợp kim của nó có độ dẻo cao. Bằng phương pháp gia công áp lực, trong thực tế người ta chế tạo hầu hết các bán thành phẩm biến dạng như tấm, ống, thanh...

Gia công áp lực có thể là gia công nóng ở nhiệt độ 350-450^{0}C, cũng có thể là gia công nguội.

Như đã biết, biến dạng dẻo không chỉ là dạng gia công tạo hình, nó còn gây biến đổi mạnh tổ chức và do đó ảnh hưởng lớn đến tính chất của nhôm và hợp kim nhôm. Dưới đây trình bày một số đặc điểm đặc trưng của tổ chức hợp kim nhôm sau khi biến dạng.

1.1.5.1. Định hướng hình học của hạt và các phần tử pha thứ hai

Phụ thuộc vào phương pháp gia công và hình dạng chi tiết, các tinh thể sẽ có hình dạng khác nhau. Chẳng hạn trong các dây kim loại tinh thể có dạng sợi, thớ còn trong các tấm cán, nó có dạng vẩy hay dạng tấm. Trong các vật dập, hạt có dạng phức tạp.

Các phần tử pha liên kim loại sẽ phân bố tương ứng với sự định hướng của hạt. Chúng sắp xếp kéo dài theo phương biến dạng chính.

1.1.5.2. Định hướng tinh thể học hoặc TEXTUA biến dạng

Hệ trượt chủ yếu của nhôm là {111} , <110>

Trong các thỏi nhôm ép quan sát thấy sự định hướng theo chiều trục các phương tinh thể [111] và [100]. Phần lớn các hạt định hướng sao cho phương [111] song song với trục thỏi ép, còn 5-30% các hạt còn lại định hướng phương [100] theo trục của thỏi.

Đối với các tấm cán quan sát thấy textua (110)[112]. Ở đây các mặt (110) của hạt song song với mặt tấm cán, còn phương [112] song song với phương cán.

Mức độ textua biến dạng xác định bởi số lượng các hạt có định hướng tinh thể theo phương biến dạng. Mức độ này tăng lên khi tăng nhiệt độ và mức biến dạng đến một giá trị tới hạn.

1.1.5.3. Mật độ lệch sau biến dạng trong hợp kim nhôm

Ở trạng thái ủ, mật độ lệch trong nhôm khoảng 10^7 - $10^8 cm^{-2}$. Sau khi biến dạng, giá trị mật độ lệch có thể đạt tới 10^{10}-$10^{11} cm^{-2}$.

Tổ chức lệch trong hợp kim nhôm phụ thuộc vào trạng thái biến dạng.

Trong hợp kim nhôm biến dạng nguội tổ chức này có dạng tổ ong, biên giới các ô là các búi lệch. Phía trung tâm ô mật độ lệch nhỏ bao gồm các lệch phân bố rời rạc.

Sau biến dạng nóng, tổ chức lệch trong nhôm khác đi do có quá trình hồi phục. Lệch ở đây tạo thành các vách lệch. Đó chính là biên giới siêu hạt. Phía trong thể tích siêu hạt hầu như không chứa lệch.

Mật độ lệch trong hợp kim nhôm biến dạng nóng khá cao, khoảng 10^9 - $10^{10} cm^{-2}$.

1.1.5.4. Sự đồng đều tổ chức và giảm thiểu khuyết tật đúc

Phôi đúc trước khi gia công áp lực thường có các khuyết tật sau:

- Độ hạt không đồng đều.
- Thiên tích thành phần.
- Rỗ co và rỗ khí.
- Vật lẫn xỉ và oxyt.

Sau biến dạng, tổ chức trở nên nhỏ mịn, sít chặt, mật độ cao hơn và đồng nhất hơn so với trạng thái đúc.

Trong khi biến dạng nóng hay biến dạng nguội, thiên tích nhánh cây giảm xuống nhưng không nhiều, các rỗ xốp và bọt khí hàn liền lại.

Tính chất của hợp kim nhôm sau biến dạng thay đổi rất mạnh.

Đặc điểm của các hợp kim nhôm chứa kim loại chuyển tiếp là tổ chức khi biến dạng khá ổn định do nhiệt độ kết tinh lại khá cao.

Nhiệt độ và phương pháp biến dạng có ảnh hưởng rất lớn tới nhiệt độ kết tinh lại của hợp kim nhôm. Ví dụ các mẫu đura cùng thành phần hóa học (4,3%Cu, 1,5%Mg, 0,6%Mn) bị biến dạng như nhau là 85%, thì mẫu cán nguội có nhiệt độ kết tinh lại là 350^0C, cán nóng kết tinh lại ở 390^0C còn sau khi ép nóng có nhiệt độ kết tinh lại cao nhất ở 500^0C.

Như vậy trong trường hợp cuối cùng, nếu mẫu tiếp tục được nhiệt luyện hóa bền gồm tôi và hóa già, tổ chức nhận được sẽ vẫn ở trạng thái chưa kết tinh lại. Kết quả mẫu bị hóa bền rất mạnh.

Khi biến dạng nguội, sự hóa bền xảy ra do hiệu quả biến cứng. Sự biến cứng hóa bền được ứng dụng rộng rãi trong kỹ thuật để hóa bền chi tiết nhôm và chế tạo dây dẫn từ nhôm.

Sau biến dạng, hoạt độ hóa học của nhôm tăng lên. Tuy nhiên tính nhạy cảm đối với một số dạng ăn mòn như ăn mòn biên giới và ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất giảm xuống..

Tính chất của các chi tiết, bán thành phẩm từ nhôm và hợp kim nhôm sau biến dạng khác nhau theo phương khác nhau.

Thông thường độ bền, độ dẻo, tính ổn định chống ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất lớn nhất theo phương biến dạng chính.

Trong bảng 1.3 trình bày các chỉ tiêu cơ tính theo các phương khác nhau của thỏi ép hợp kim nhôm có thành phần 4,5%Zn + 1,8%Mg + 0,8%Mn

Bảng 1.3. Sự dị hướng tính chất thỏi ép hợp kim nhôm + 4,5%Zn + 1,8%Mg + 0,8%Mn

Phương cắt mẫu	Cơ tính			Thời gian phá huỷ khi ăn mòn dưới ứng suất, ngày
	σ_b,MPa	$\sigma_{0,2}$,MPa	δ%	
Dọc	50	44	10	>90
Ngang	49	42	9	>90
Theo chiều cao	41	38	4	12

Đối với tấm nhôm cán, độ bền theo phương tạo thành 45^0C so với phương cán sẽ nhỏ nhất.

Trường hợp này sự dị hướng cơ tính chịu ảnh hưởng chủ yếu của textua tinh thể học.

1.1.6. Đặc điểm nhiệt luyện hợp kim nhôm

Mục đích của gia công nhiệt luyện là làm thay đổi tổ chức bên trong của chi tiết, do vậy dẫn đến thay đổi tính chất của nó.

Biết rằng nhôm không có chuyển biến thù hình, cho nên nhiệt luyện hóa bền hợp kim nhôm dựa trên đặc tính hình thành dung dịch rắn quá bão hòa và quá trình phân hóa nó tiếp theo để tạo ra các pha phân tán hóa bền.

Các dạng nhiệt luyện hợp kim nhôm chủ yếu gồm ủ, tôi và hóa già.

1.1.6.1. Ủ

Ủ nhôm là nguyên công nhiệt luyện gồm nung nóng hợp kim lên nhiệt độ nhất định, giữ nhiệt, làm nguội chậm để nhận được tổ chức cân bằng. Các dạng tổ chức không cân bằng thường gặp trong nhôm và hợp kim nhôm là:

- Tổ chức không cân bằng sau đúc gồm thiên tích, các tổ chức cùng tinh hoặc bao tinh thừa...

- Tổ chức không cân bằng sau biến dạng dẻo.

- Tổ chức không cân bằng sau nhiệt luyện.

Khử bỏ các dạng tổ chức không cân bằng này, có các công nghệ ủ tương ứng sau:

a) Ủ đồng đều hóa

Đồng đều hóa là nguyên công nhiệt luyện đầu tiên sau đúc. Chế độ đồng đều hóa bao gồm nung nóng chi tiết lên nhiệt độ đồng đều hóa, giữ nhiệt một thời gian, sau đó làm nguội.

Nguyên tắc chọn nhiệt độ ủ đồng đều hóa, cần đảm bảo năng suất cao, chất lượng tổ chức nhận được tốt.

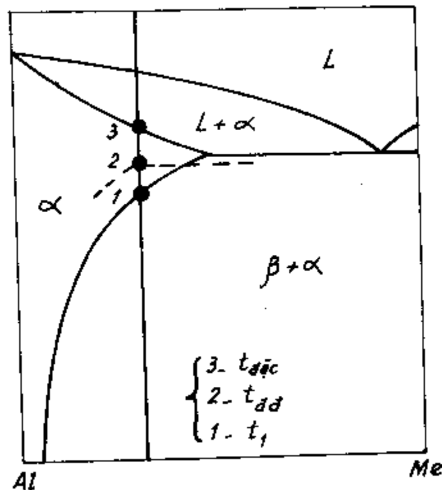
Theo giản đồ hình 1.8, nhiệt độ ủ đồng đều hóa được chọn trong khoảng $t_1 < t_{dd} < t_{đúc}$.

Biết rằng sau khi đúc, thường có sự phân bố tổ chức cùng tinh không cân bằng xung quanh hạt. Để tránh chảy vùng xung quanh hạt, người ta chọn nhiệt độ ủ đồng đều hóa thấp hơn nhiệt độ cùng tinh $t_1 < t_{đđ} < t_{CT}$. Trường hợp kích thước thỏi đúc lớn, người ta chọn phương án ủ đồng đều ở nhiệt độ cao hơn nhằm rút ngắn thời gian. Hiện tượng chảy biên giới chỉ gây oxy hoá một lớp trên bề mặt thỏi, có thể dùng gia công cơ để khử bỏ lớp này.

Đồng đều hóa ở nhiệt độ cao ngoài tác dụng rút ngắn thời gian còn cải thiện cơ tính thỏi đúc theo thiết diện ngang.

Nhiệt độ ủ đồng đều hóa các hợp kim nhôm thông dụng thường được chọn khoảng từ 450-520^{0}C.

Thời gian giữ nhiệt khi ủ đồng đều hóa phụ thuộc kích thước chi tiết và độ lớn phần tử pha thứ hai. Thông thường thời gian này kéo dài từ 4 đến 10 giờ.



Hình 1.8. Giản đồ chọn nhiệt độ đồng đều hóa $t_{đđ}$.

Làm nguội sau khi giữ nhiệt có thể tiến hành cùng lò hoặc ngoài không khí. Với tốc độ nguội lớn sẽ đảm bảo độ dẻo cao, tăng hiệu ứng ép khi gia công áp lực.

Khi đồng đều hóa các hợp kim nhôm chứa kim loại chuyển tiếp, xảy ra hai quá trình:

Quá trình thứ nhất dẫn tới sự hòa tan vào dung dịch rắn các nguyên tố hợp kim thông thường như Cu, Zn, Mg, Si...và làm đồng đều thành phần trong thỏi.

Quá trình thứ hai bao gồm tiết ra các nguyên tố kim loại chuyển tiếp như Mn, Ti, Zr...ở dạng hợp chất liên kim loại. Sở dĩ xảy ra quá trình thứ hai vì các kim loại chuyển tiếp có khả năng tạo dung dịch rắn quá bão hòa trong nhôm ngay từ khi kết tinh từ thể lỏng.

Các pha liên kim loại chứa kim loại chuyển tiếp nhỏ mịn, phân bố đồng đều có tác dụng nâng cao độ bền và nhiệt độ kết tinh lại.

Như vậy ngoài mục đích thông thường làm tăng độ dẻo, chế độ đồng đều hóa còn gây những ảnh hưởng khác nữa. Nó có tác dụng làm nhỏ hạt, làm tăng hiệu ứng ép và đối với nhiều hợp kim nó còn ảnh hưởng tốt đến khả năng chống ăn mòn dưới ứng suất.

b) Ủ kết tinh lại

Ủ kết tinh lại áp dụng cho các chi tiết sau khi bị biến dạng nguội. Mục đích của ủ kết tinh lại là làm cho quá trình kết tinh lại xảy ra hoàn toàn nhưng độ hạt phải nhỏ.

Trong thực tế đối với các hợp kim nhôm, người ta thường chọn nhiệt độ ủ kết tinh lại khoảng 50-150^{0}C, cao hơn nhiệt độ ủ kết tinh lại lần thứ nhất.

Chọn như vậy đảm bảo quá trình kết tinh lại xảy ra hoàn toàn và hạn chế được sự kết tinh lại lần hai làm to hạt. Mặt khác chọn nhiệt độ ủ kết tinh lại thích hợp, đảm bảo số mầm kết tinh lại lớn, giảm bớt ảnh hưởng của sự phân bố biến dạng không đều gây ra do các phần tử pha thứ hai.

Tốc độ nguội sau khi ủ, đối với hợp kim nhôm không hóa bền bằng nhiệt luyện có thể chọn tuỳ ý. Đối với một số hợp kim nhạy cảm với ăn mòn

dưới ứng suất, cần chú ý chọn tốc độ nguội thích hợp để tránh ảnh hưởng xấu. Các hợp kim hóa bền bằng nhiệt luyện cần phải nguội chậm.

Một dạng của ủ kết tinh lại là ủ không hoàn toàn. Loại ủ này áp dụng cho các hợp kim nhôm không hóa bền bằng nhiệt luyện. Nhiệt độ ủ thường chọn thấp hơn nhiệt độ kết thúc kết tinh lại và tổ chức nhận được hoặc là dạng đa cạnh hoá, hoặc tổ chức kết tinh lại chưa hoàn toàn.

c) Ủ các hợp kim đã hóa bền bằng nhiệt luyện

Mục đích của dạng ủ này là thải bền. Tốc độ nguội khi ủ phải nhỏ, thường chọn 30°C/h. Mặt khác để rút ngắn thời gian, tăng năng suất, người ta phải chọn nhiệt độ ủ hợp lý. Nhiệt độ ủ chọn quá cao, thời gian nguội khi ủ sẽ lớn. Ngược lại nếu chọn thấp, thời gian giữ khi ủ sẽ phải dài.

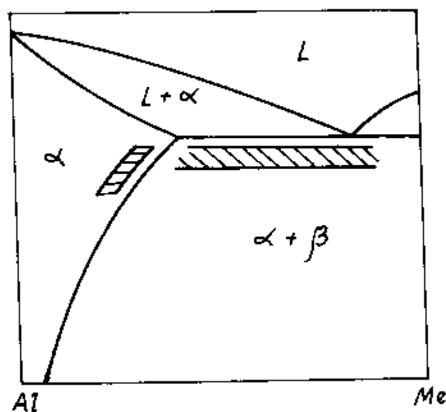
1.1.6.2. Tôi

Tôi hợp kim nhằm tạo ra dung dịch rắn quá bão hòa. Đối với thép khi tôi có chuyển biến mactenxit là chuyển biến không khuếch tán và đổi dạng thù hình Feγ→Feα. Nhưng đối với hợp kim nhôm thì khác hẳn, khi tôi không có chuyển biến thù hình. Dung dịch rắn quá bão hòa nhận được do khuếch tán tiết pha thứ hai bị ngăn cản khi làm nguội với tốc độ lớn.

Như vậy chỉ những hợp kim nhôm mà độ hòa tan của các nguyên tố hợp kim trong dung dịch rắn giảm dần khi hạ nhiệt độ thì mới có thể tôi.

Chọn nhiệt độ tôi căn cứ vào thành phần và dạng của giản đồ. Trên hình 1.9 vùng gạch chéo là vùng nhiệt độ tôi.

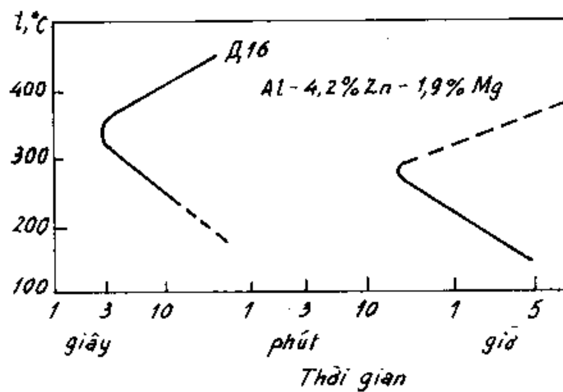
Thời gian giữ nhiệt ở nhiệt độ nung tôi nhằm mục đích hòa tan các phần tử pha thứ hai vào dung dịch rắn α. Thời gian này phụ thuộc vào kích thước của phần tử pha thứ hai và độ hòa tan của nguyên tố hợp kim trong nhôm. Ở trong các hợp kim nhôm biến dạng, những phần tử này phân tán, nhỏ mịn. Do vậy thời gian giữ nhiệt ngắn không quá vài chục phút. Đối với hợp kim nhôm đúc, các phần tử này có kích thước thô to, thời gian giữ nhiệt đến hàng giờ và lâu hơn.



Hình 1.9. Chọn nhiệt độ tôi hợp kim nhôm.

Tốc độ nguội khi tôi nhôm

Để đảm bảo nhận được dung dịch rắn quá bão hòa, tốc độ nguội khi tôi nhôm phải lớn hơn tốc độ nguội tới hạn. Tốc độ nguội tới hạn xác định theo giản đồ chuyển biến đẳng nhiệt của dung dịch rắn quá nguội hình 1.10



Hình 1.10. Giản đồ phân huỷ đẳng nhiệt α trong Д16 và hệ Al-Zn-Mg.

Tốc độ nguội tới hạn của hầu hết hợp kim nhôm nhỏ hơn tốc độ nguội trong nước. Vì vậy các hợp kim nhôm công nghiệp đều có thể dùng nước làm môi trường tôi. Để giảm cong vênh, hạn chế phế phẩm, người ta nghiên cứu chọn môi trường tôi thích hợp cho các hợp kim, đặc biệt các hợp kim có V_{th} nhỏ.

Nitơ lỏng là một trong những môi trường tôi rất tốt cho hợp kim nhôm.

Sau khi tôi hợp kim có tổ chức là dung dịch rắn quá bão hòa. Hiệu quả tăng bền sau khi tôi của hợp kim nhôm nhỏ. Bảng 1.4. nêu sự biến đổi cơ tính của hợp kim đura AlCu4,3Mg1,5Mn0,6 sau ủ và tôi.

Như vậy để tăng bền, hợp kim sau tôi phải hóa già.

Bảng 1.4. Cơ tính của đura sau ủ và tôi

Trạng thái	Cơ tính		
	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ%
Trạng thái ủ	20	12	25
Sau khi tôi	30	22	23

1.1.6.3. Hóa già

Hóa già là quá trình gia công nhiệt luyện các hợp kim sau khi tôi không có chuyển biến thù hình.

Nội dung chủ yếu của hóa già là quá trình phân hoá dung dịch rắn quá bão hòa.

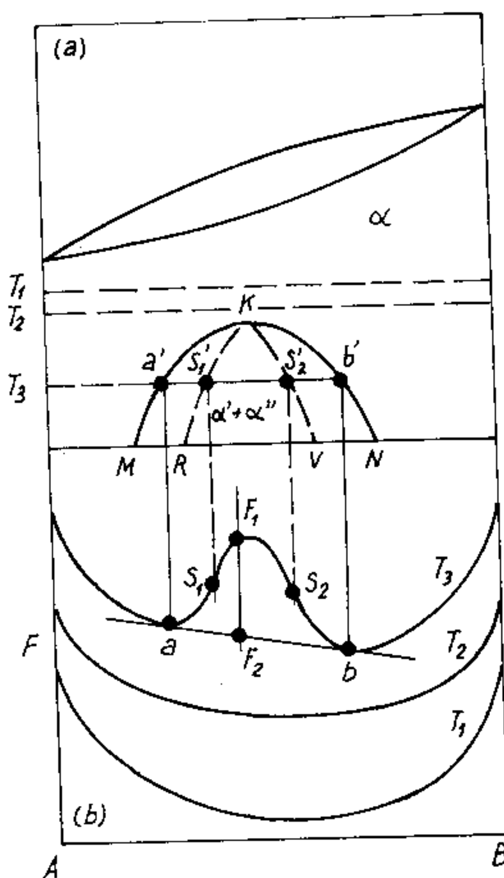
Hóa già khác với ram ở chỗ: ram là quá trình nhiệt luyện các hợp kim sau khi tôi có chuyển biến mactenxit.

Như vậy lý thuyết về quá trình hóa già áp dụng cho tất cả các hợp kim tạo ra trên cơ sở kim loại không có chuyển biến thù hình, trong đó hợp kim nhôm là thông dụng nhất.

a) Nhiệt động học của quá trình tiết pha từ dung dịch rắn

Thông thường về mặt thành phần và tổ chức, pha tiết ra khác với dung dịch rắn quá bão hòa ban đầu. Nhưng để đơn giản, trước hết xét trường

hợp sản phẩm tiết ra và pha mẹ chỉ khác nhau về thành phần. Muốn vậy ta chọn một hệ thống gọi là hệ thống giả định gồm hai cấu tử hòa tan vô hạn vào nhau ở vùng nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ thấp dung dịch rắn phân hóa thành hai pha có thành phần khác nhau nhưng cùng kiểu mạng tinh thể, hình 1.11.



Hình 1.11. Giản đồ pha hệ thống giả định AB với đường phân hóa MKN, đường phân hóa Spinodal RKV (a) và các đường cong năng lượng tự do ứng với ba nhiệt độ $T_3 < T_2 < T_1$ (b).

Ở đây MKN được gọi là đường phân lớp.

Khi coi nội năng của hệ hợp kim là hàm số của năng lượng tương tác giữa các nguyên tử gần nhau nhất, năng lượng tự do của hệ phụ thuộc vào thành phần theo biểu thức sau:

$$F = Z.N.V.C.(1 - C) + RT[C \ln C + (1 - C)\ln(1 - C)] \quad (1.6)$$

trong đó:

Z - số sắp xếp;

N - số Avogadro.

$V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$;

V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} : năng lượng tương tác của các nguyên tử gần nhau nhất.

Ở vùng nhiệt độ cao (cao hơn điểm K), năng lượng tự do F được biểu diễn bằng đường cong lõm đều đặn có một điểm cực tiểu.

Hạ nhiệt độ đường cong năng lượng tự do nâng cao lên.

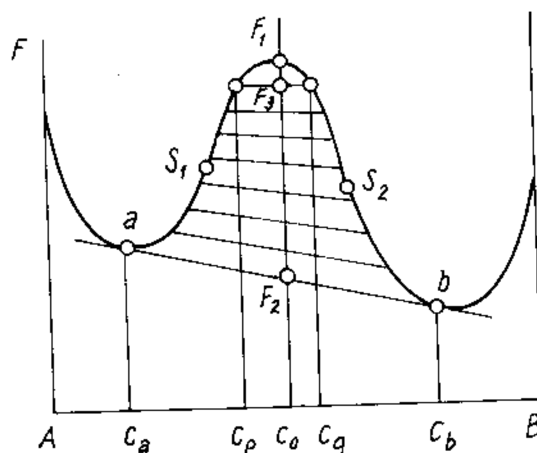
Khi nhiệt độ hạ xuống đủ thấp, ví dụ T_3, năng lượng tương tác V_{AA}, V_{BB} trở nên khá lớn và tại vùng nồng độ dung dịch rắn đậm đặc, đường cong năng lượng tự do nâng cao, đồng thời lồi về phía trên, (hình 1.11).

Phần đường cong aF_1b biểu diễn năng lượng tự do của hợp kim một pha được tôi đến T_3 . Tất cả các hợp kim có thành phần trong khoảng "a - b" tại nhiệt độ T_3 đều không ổn định và có xu hướng phân hóa thành hai pha có thành phần C_a và C_b. Điều này hoàn toàn dễ hiểu vì đoạn cong aF_1b nằm cao hơn tiếp tuyến ab. Đoạn ab chính là năng lượng của hỗn hợp của 2 pha có thành phần tương ứng C_a và C_b.

Như vậy phụ thuộc vào nồng độ, mức độ ổn định nhiệt động của các hợp kim rất khác nhau. Điều đó dẫn tới hai con đường phân hóa dung dịch rắn khác nhau về nguyên tắc.

Phân hóa Spinodal

Trên giản đồ hình 1.12 trình bày sự phụ thuộc năng lượng tự do của dung dịch rắn vào thành phần của nó.



Hình 1.12. Giản đồ giải thích sự phân hóa Spinodal ở hợp kim C_o trong hệ tạo ra dung dịch rắn liên tục.

Xét sự phân hóa của hợp kim I có thành phần C_o. Ở trạng thái không cân bằng năng lượng tự do của hợp kim là F_1. Khi có sự ba động nồng độ, dù là rất nhỏ sẽ dẫn tới sự tạo thành các vùng, giả sử có nồng độ C_p và C_q lân cận C_o. Năng lượng tự do của hệ thống sẽ giảm xuống $F_3 < F_1$. Quá trình xảy ra liên tục nhờ khuếch tán, dẫn tới tăng thêm sự khác nhau về thành phần của sản phẩm phân hóa. Trong quá trình đó năng lượng tự do của hệ thống giảm liên tục cho đến tận giá trị nhỏ nhất F_2, ứng với trạng thái ổn định của hỗn hợp cơ học hai pha α' có thành phần C_a và α" có thành phần C_b.

Như vậy sự phân hóa hợp kim với thành phần C_o có đặc điểm rất đặc trưng là trong suốt quá trình, năng lượng tự do của hệ thống giảm xuống liên tục và không cần có sự ba động nồng độ lớn trong vùng thể tích nhỏ, tức là không cần xuất hiện tâm mầm có kích thước lớn tới hạn trong thời kỳ đầu tiên của quá trình phân hóa.

Sự phân hóa dung dịch rắn có đặc tính như vậy gọi là phân hóa Spinodal.

Tất cả các hợp kim có nồng độ trong khoảng(S'_1 - S'_2) tại nhiệt độ T_3 đều phân hóa như trường hợp hợp kim I, tức là phân hóa theo kiểu Spinodal. Sở dĩ như vậy vì trong khoảng này đường cong năng lượng lồi về phía trên và đạo hàm bậc 2 của năng lượng theo nồng độ $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} < 0$.

Các điểm uốn S_1 và S_2 gọi là điểm Spinodal, tại đó $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} = 0$.

Khi thay đổi nhiệt độ, vị trí điểm S sẽ thay đổi và vẽ nên đường cong RKV gọi là đường Spinodal, hình (1.11).

Như vậy trong hệ hợp kim hai cấu tử đang xét, các dung dịch rắn có thành phần trong khoảng RV khi làm nguội xuống dưới đường RKV đều bị phân hóa Spinodal. Quá trình phân hóa Spinodal có kèm theo khuếch tán phân bố lại thành phần . Điều này tất nhiên dẫn tới xuất hiện ứng suất đàn hồi do sự chênh lệch thể tích hai pha. Ứng suất đàn hồi sẽ đặc biệt lớn khi mạng tinh thể của sản phẩm phân hóa liên tục với mạng của pha mẹ. Năng lượng đàn hồi ngăn cản phân hóa Spinodal, do vậy để quá trình xảy ra cần phải làm nguội dung dịch rắn xuống hàng trăm độ thấp hơn nhiệt độ RKV. Sự thăng giáng nồng độ trong trường hợp này xảy ra đồng thời đều khắp trên toàn bộ thể tích pha mẹ. Mặc dù tham số quá trình ba động rất nhỏ, nhưng vẫn yêu cầu vượt quá một giá trị tới hạn nào đó.

Như trên đã biết, phân hóa Spinodal là chuyển pha khuếch tán.

Phương trình khuếch tán giữa hai dung dịch rắn với nồng độ nguyên tử C_a, C_b như sau:

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.8)$$

ở đây:

$$D = D_0 . D_T$$

D_0: thừa số mang ý nghĩa hệ số khuếch tán thông thường;

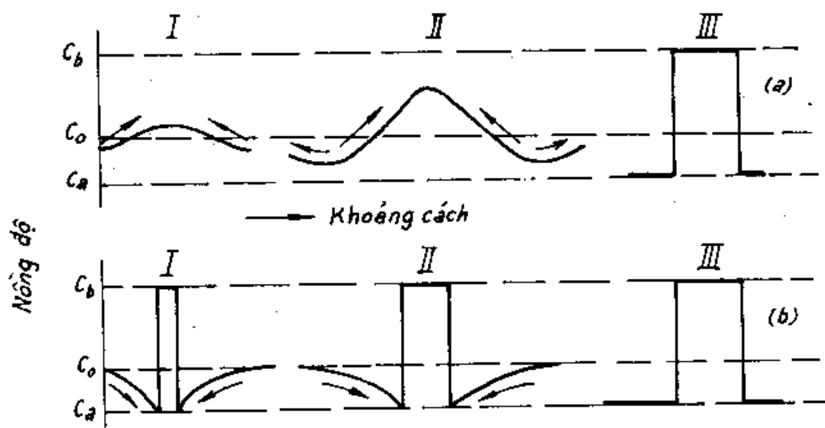
D_T: đại lượng không thứ nguyên phụ thuộc vào gradien của năng lượng tự do theo nồng độ:

$$D_T^{ab} = [(Ca - Cb)/RT].\partial^2 F/\partial c^2; \qquad (1.9)$$

F : năng lượng tự do của dung dịch rắn.

Trường hợp dung dịch rắn bị phân hóa Spinodal, $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} < 0$, do vậy hệ số khuếch tán luôn có giá trị âm. Điều này có nghĩa sự phân hóa spinodal xảy ra bằng cách tích tụ các nguyên tử cùng loại với nhau và khuếch tán xảy ra theo chiều ngược lại với gradien nồng độ. Hiện tượng khuếch tán như vậy gọi là khuếch tán leo.

Trên hình 1.13 trình bày thứ tự biến đổi của ba động thành phần theo mức độ phát triển phân hóa Spinodal.



Hình 1.13. Sơ đồ biến đổi phân bố nguyên tố hợp kim trong dung dịch rắn quá bão hòa trên những thời kỳ khác nhau (I-III) của phân hóa Spinodal (a) và phân hóa theo cơ chế sinh mầm và lớn lên của mầm (b)

Giai đoạn I, trong dung dịch rắn hình thành những vùng ổn định, ở đó hàm lượng của nguyên tố hòa tan được nâng cao lên. Đồng thời với sự

xuất hiện các vùng giàu cấu tử B là sự xuất hiện xung quanh chúng các vùng nghèo nguyên tố này. Do sự tương tác mạnh giữa các nguyên tử cùng loại và cơ chế khuếch tán leo (D < 0), các giai đoạn tiếp theo xảy ra tự động. Kết quả quá trình phân hóa truyền đi trong mạng tinh thể pha mẹ ở dạng sóng nồng độ theo phương có modun đàn hồi nhỏ nhất.

Theo tính toán của Calin và Holliard, chiều dài sóng tới hạn để xảy ra phân hóa Spinodal là:

$$\lambda_{th} = \left(-8\pi^2 x / \partial^2 F / \partial C^2\right)^{\frac{1}{2}} ; \qquad (1.10)$$

F: năng lượng tự do trên 1 đơn vị thể tích dung dịch có thành phần C;

x: hằng số xác định sự phụ thuộc năng lượng tự do F vào gradien nồng độ, ∇C, (x>0);

λ_{th}: trong các hệ thường gặp có giá trị rất bé, khoảng xấp xỉ 10nm.

Khi phân hóa Spinodal năng lượng bề mặt không đáng kể, do vậy không có sự tạo ra ưu tiên các sản phẩm phân hóa trên lệch hoặc trên biên giới hạt. Tổ chức nhận được rất phân tán và rất đồng đều.

Do đặc điểm ấy cùng với đặc tính nhiệt động của quá trình phân hóa, tổ chức sau phân hóa Spinodal đảm bảo tính ổn định cao các chỉ tiêu cơ tính và độ bền mỏi cao.

Phân hóa Spinodal hay gặp trong các hệ có sự phân lớp ở trạng thái rắn , khi ấy mạng tinh thể của pha mới và pha ban đầu giống nhau.

Các hợp kim trong công nghiệp có phân hóa Spinodal là hợp kim từ cứng cuniphe, cunico, hợp kim đàn hồi hệ cuni và cunial, v.v...

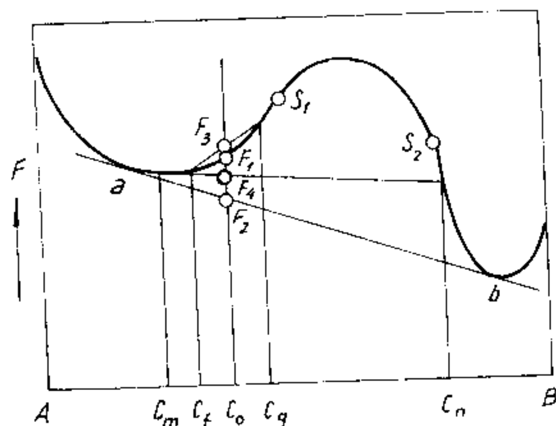
Đối với hợp kim nhôm có thể gặp phân hóa Spinodal trong hệ Al Zn.

Phân hóa dung dịch rắn theo cơ chế sinh mầm và phát triển mầm

Phân hóa dung dịch rắn theo cơ chế sinh mầm và phát triển mầm là rất phổ biến.

Trong hệ giả định hai cấu tử (hình 1.11), các hợp kim có thành phần nằm trong khoảng (MR) và (VN) tức là ngoài vùng Spinodal khi làm nguội thấp hơn MKN sẽ phân hóa theo cơ chế này.

Ví dụ: xét quá trình phân hóa hợp kim I có thành phần C_0 trên hình 1.14.



Hình 1.14. Sơ đồ giải thích cơ chế phân hóa bằng cách sinh mầm và phát triển mầm.

Trước khi phân hóa, năng lượng tự do của dung dịch rắn là F_1.

Sau khi phân hóa xong, với sản phẩm phân hóa là hai pha mới có thành phần là C_a và C_b, năng lượng tự do của hệ là F_2 : $F_2 < F_1$.

Giả sử trong giai đoạn đầu của quá trình phân hóa, từ dung dịch rắn có thành phần là C_0 phân hóa thành hai pha có thành phần là C_p và C_q lân cận C_0. Lúc này năng lượng tự do của hệ là $F_3 > F_1$. Điều này rất dễ hiểu vì hợp kim có thành phần C_0 nằm trong đoạn đường cong có $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$, tức là ở đoạn cong lõm. Trạng thái này không ổn định, các pha có thành phần là C_p và C_q sẽ tan đi. Như vậy khác với phân hóa Spinodal xảy ra với sự thăng giáng thành phần bất kỳ, trong trường hợp này, để xảy ra phân hóa, sự thăng giáng thành phần cần phải thỏa mãn những điều kiện nhất định để vượt qua được hàng rào năng lượng. Điều này cũng có nghĩa là trong thời kỳ đầu của quá

trình phân hóa, cần có sự thăng giáng năng lượng và thành phần lớn trong vùng thể tích nhỏ để hình thành các tâm mầm. Tâm mầm này trở nên ổn định khi thành phần và kích thước của nó đạt được giá trị tới hạn, làm cho năng lượng của hệ trở nên nhỏ hơn năng lượng ban đầu F_1.

Trong trường hợp phân hóa hợp kim I, nếu sự thăng giáng thành phần lớn, dẫn đến hình thành pha mới tương ứng với nồng độ C_m và C_n thì năng lượng hệ thống giảm xuống $F_4 < F_1$.

Sau đó, quá trình phân hóa tự xảy ra và năng lượng hệ thống tiếp tục giảm xuống.

Như vậy năng lượng tự do khi phân hóa hợp kim I không giảm thuần thuý như phân hóa Spinodal, mà được tăng lên trong thời kỳ đầu, sau đó mới giảm xuống.

Phân hóa theo cơ chế sinh mầm và phát triển mầm có thể xảy ra trong các hệ hợp kim bất kỳ với điều kiện là sự hòa tan các nguyên tố trong dung dịch rắn giảm dần theo nhiệt độ.

Điều quan trọng và có tính thực tế lớn là các hợp kim hóa già thông dụng khi phân hóa thường tạo ra pha trung gian. Pha mới tiết ra không chỉ khác pha ban đầu về thành phần mà cả về kiểu mạng tinh thể nữa.

Trong trường hợp này, khi pha mới xuất hiện, sẽ nâng cao năng lượng tự do hệ thống, do xuất hiện năng lượng bề mặt phân cách pha ΔF_{bm} và năng lượng đàn hồi ΔF_{dh}.

$$\Delta F_{bm} = \sigma \cdot S, \qquad (1.11)$$

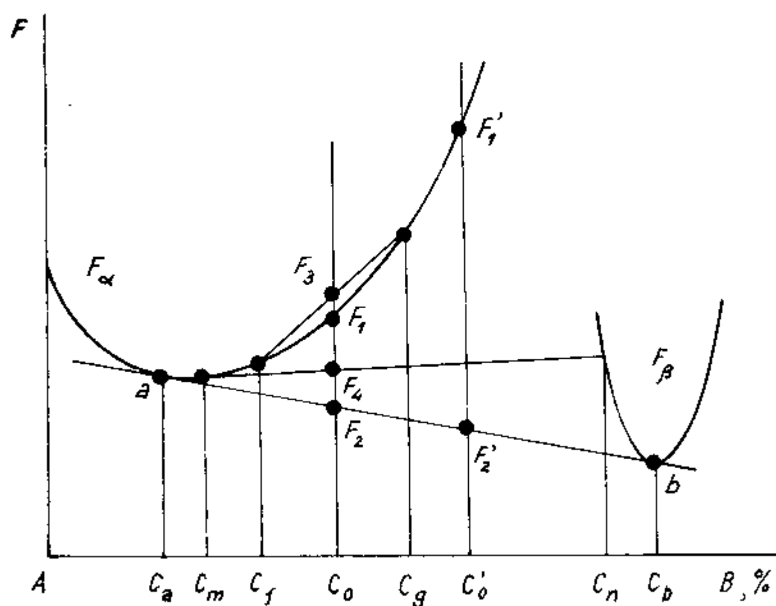
σ: sức căng bề mặt;

S : diện tích mầm.

Khi sinh mầm pha mới sẽ xuất hiện đồng thời năng lượng đàn hồi (ΔF_{dh}) và năng lượng bề mặt (ΔF_{bm}). Sự biến thiên năng lượng của hệ khi đó tính bằng biểu thức sau:

$$\Delta F = - \Delta f_v + \sigma S + \Delta F_{dh} \qquad (1.12)$$

Năng lượng đàn hồi và năng lượng bề mặt phân cách pha làm tăng năng lượng của hệ thống và ngăn cản quá trình tiết ra pha mới.



Hình 1.15. Giản đồ để giải thích sự tiết pha từ dung dịch rắn theo cơ chế sinh mầm và phát triển mầm.

Trên hình 1.15 trình bày sơ đồ biến thiên năng lượng tự do khi tiết ra pha mới dạng hợp chất trung gian theo cơ chế sinh mầm và phát triển mầm.

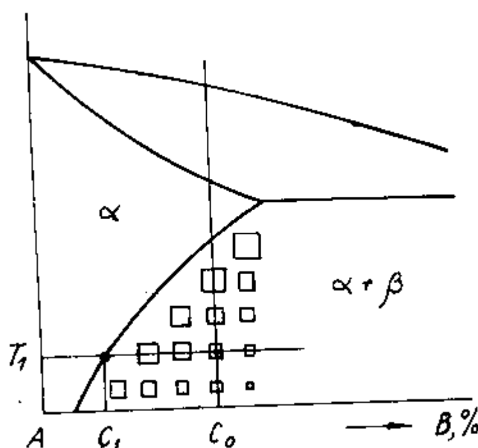
Xét hai hợp kim có thành phần khác nhau C_0 và C_0', trong đó $C_0 < C_0'$.

Hiệu số năng lượng $\Delta F = F_1 - F_2$ và $\Delta F' = F_1' - F_2'$ là kích thích nhiệt động để xảy ra quá trình phân hóa.

Lý thuyết nhiệt động quá trình chuyển biến pha đã chỉ ra rằng độ quá nguội càng lớn, kích thích nhiệt động ΔF càng mạnh hoặc độ quá bão hòa càng lớn, kích thước mầm tới hạn càng nhỏ.

Như vậy quá trình phân hóa hợp kim C_0' sẽ xảy ra mạnh hơn với kích thước tâm mầm nhỏ hơn so với hợp kim C_0.

Trên giản đồ pha, khi phân hóa ở cùng nhiệt độ, các hợp kim có độ quá bão hòa C_0/C_1 (xem hình 1.16) càng lớn, tâm mầm tới hạn càng nhỏ. Nếu xét hợp kim có nồng độ không đổi, tăng tốc độ nguội sẽ làm giảm kích thước tới hạn của mầm (hình 1.16).

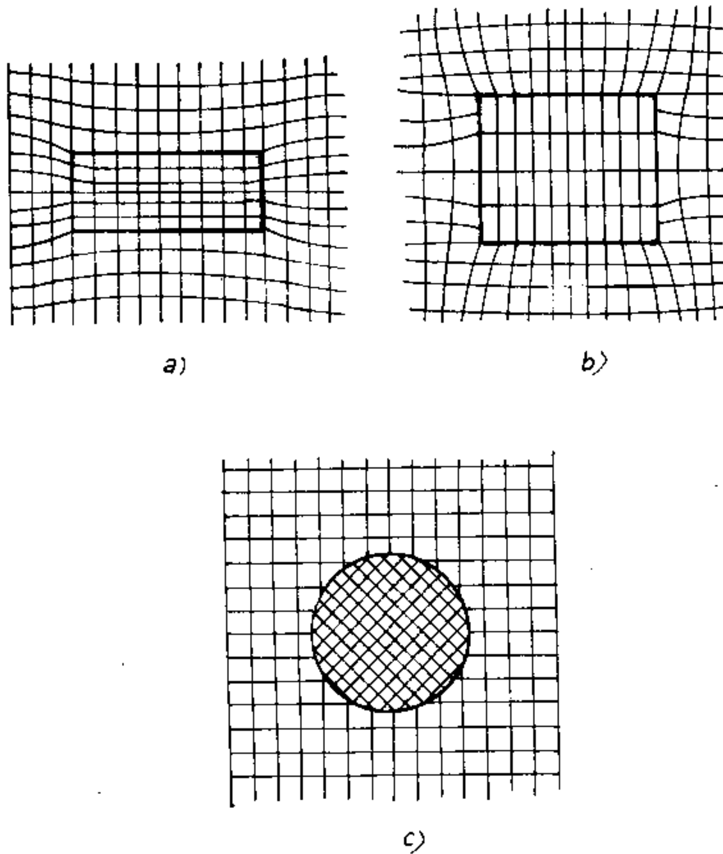


Hình 1.16. Kích thước các phần tử tiết ra tương ứng với độ quá bão hòa khác nhau của dung dịch rắn (sơ đồ).

b) Sự thay đổi tổ chức khi hóa già

Quá trình hóa già như ta đã biết, xảy ra do khuếch tán. Vì vậy các yếu tố như nhiệt độ, thời gian ~~hóa~~ già, bản chất hợp kim, thành phần các nguyên tố cơ bản, tạp chất, trạng thái tổ chức và đặc tính biến dạng trước khi hóa già có vai trò rất lớn, chúng gây ảnh hưởng đến mức độ, hình thức phân hóa của dung dịch rắn, độ phân tán của các phân tử tiết ra, hình dạng của chúng và các đặc tính tổ chức khác.

- *Hình dạng và trạng thái tinh thể pha mới phân hóa*



Hình 1.17. Sơ đồ tổ chức các trạng thái giữa pha mẹ và pha tiết ra:

a) liền mạng hoàn toàn; b) liền mạng một phần ; c) không liền mạng hoàn toàn.

Nghiên cứu tổ chức của lớp bề mặt phân chia giữa pha mới và pha mẹ, người ta phân ra ba trạng thái:

a. Trạng thái hai mạng chuyển tiếp hoàn toàn liên tục (liền mạng hoàn toàn), (hình 1.17a).

b. Trạng thái trung gian, có sự chuyển tiếp liên tục một phần (liền mạng một phần), (hình 1.17b).

c. Trạng thái hai mạng hoàn toàn độc lập, (hình 1.17c).

Trong trạng thái liền mạng hoàn toàn, do sự điều chỉnh thông số mạng khi chuyển tiếp từ mạng này sang mạng khác, trên tất cả các mặt tiếp giáp giữa hai pha xuất hiện trường ứng suất đàn hồi khá lớn.

Trường hợp hai pha hoàn toàn tách biệt về kiểu mạng (hình 1.17c), ứng suất đàn hồi xuất hiện trên vùng tiếp giáp giữa hai mạng rất nhỏ.

Trạng thái liền mạng một phần (hình 1.17b), ở đây trên một số mặt tiếp giáp, kiểu mạng hai pha chuyển biến liên tục, trên các mặt còn lại chỉ chuyển tiếp một phần, thậm chí hoàn toàn độc lập. Tất nhiên ứng suất đàn hồi trong trường hợp này là trung bình giữa hai trường hợp trên. Ứng suất đàn hồi xuất hiện khi tạo thành pha mới có ảnh hưởng lớn đến tính chất của hợp kim. Mặt khác, hình dạng của phần tử tiết ra phụ thuộc chủ yếu vào tương quan giữa năng lượng đàn hồi và năng lượng bề mặt phân cách pha khi tiết ra pha mới.

Về cơ bản có thể phân ra ba loại hình dạng của phần tử tiết ra: dạng phỏng cầu, dạng đĩa và dạng kim.

Nếu yêu cầu năng lượng bề mặt cực tiểu thì phần tử tiết ra có dạng phỏng cầu. Trường hợp cần năng lượng đàn hồi cực tiểu, phần tử tiết ra có dạng tấm (đĩa). Hình kim của phần tử tiết ra đáp ứng với trạng thái trung gian giữa hai loại trên.

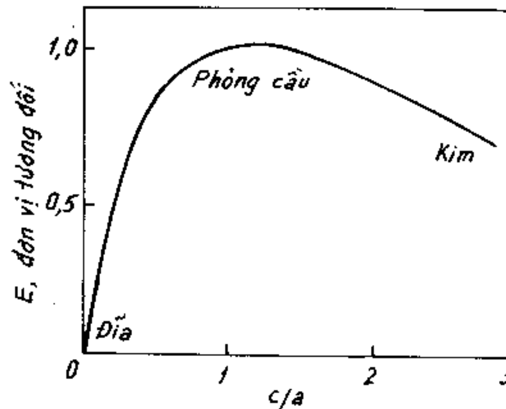
Ta biết rằng, năng lượng đàn hồi tỷ lệ thuận với độ chênh lệch bán kính nguyên tử của các nguyên tố hợp kim trong dung dịch rắn. Điều này sẽ quyết định hình dạng sản phẩm tạo thành khi hóa già ở trạng thái liền mạng tinh thể với pha mẹ.

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khi độ chênh lệch kích thước nguyên tử không vượt quá 3%, pha mới tiết ra có dạng phỏng cầu.

Khi Δd lớn hơn 5% pha tiết ra có dạng tấm hoặc đĩa, vì lúc này năng lượng đàn hồi có giá trị lớn.

Trong trường hợp pha tiết ra hoàn toàn độc lập về mạng tinh thể với pha mẹ, thì năng lượng đàn hồi phụ thuộc chủ yếu vào độ chênh lệch thể tích riêng của hai pha. Ứng suất đàn hồi xuất hiện trong trường hợp này là ứng

suất pháp, vuông góc với mặt phân cách pha, khác với ứng suất đàn hồi khi liền mạng là ứng suất tiếp.



Hình 1.18. Sự phụ thuộc của năng lượng biến dạng đàn hồi của nền E vào tỷ số c/a của phần tử tiết ra không liền mạng có dạng phỏng cầu (Nabarro).

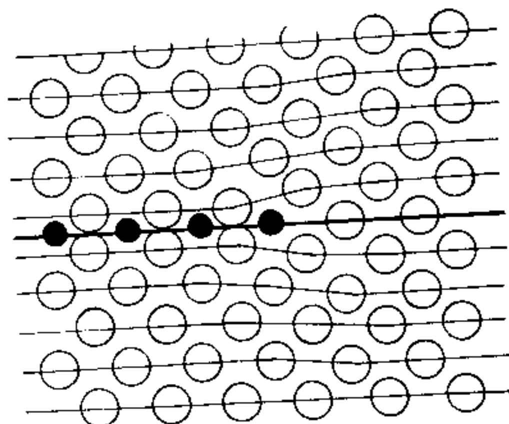
Kết quả tính toán khi giả thiết kiểu mạng của pha tạo thành độc lập với pha mẹ và toàn bộ biến dạng đàn hồi tập trung ở pha nền, được chỉ ra trên đồ thị hình 1.18.

Nếu ký hiệu c và a là các bán trục của hình phỏng cầu thì khi c/a = 1 năng lượng biến dạng đàn hồi pha mẹ cực đại. Khi các phần tử dạng tấm, đĩa c/a << 1 năng lượng đàn hồi cực tiểu. Phần tử tiết ra dạng kim, gây nên ứng suất đàn hồi có giá trị trung gian giữa hai trường hợp trên.

- *Các giai đoạn phân hóa dung dịch rắn khi hóa già*

Nghiên cứu bản chất tổ chức tạo ra khi hóa già, các giai đoạn và đặc điểm động học của quá trình phân hóa, có ý nghĩa lý thuyết và thực tiễn quan trọng.

Đặc điểm tổ chức hình thành khi phân hóa dung dịch rắn phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Cho đến nay các công trình nghiên cứu dựa trên những phương tiện hiện đại vẫn đang được tiếp tục để làm sáng tỏ bản chất động học quá trình hóa già.



Hình 1.19. Cấu tạo dung dịch rắn của Cu trong Al với VGP (theo mô hình của Gerold).

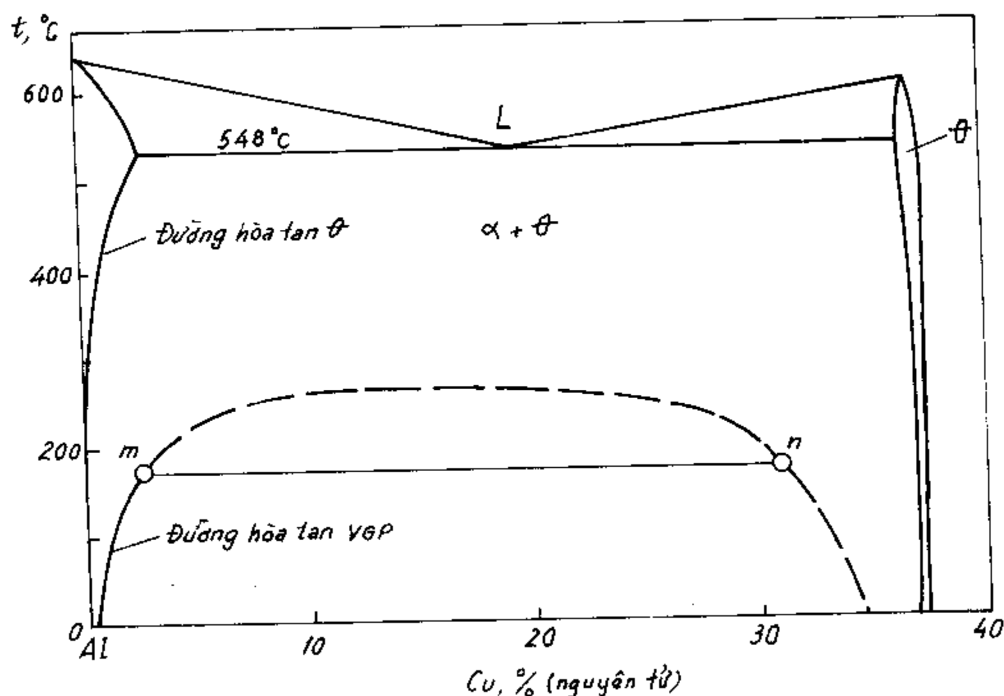
Hợp kim Al - 4% Cu được nghiên cứu nhiều hơn cả. Từ những quan điểm khá thống nhất rút ra được khi nghiên cứu hệ hợp kim này, người ta có thể tiến tới nhận thức động học quá trình hóa già các hợp kim khác.

Sau khi tôi hợp kim Al - 4% Cu ta nhận được tổ chức một pha α quá bão hòa Cu trong Al. Ở nhiệt độ thường, tổ chức này không ổn định và có xu hướng phân hóa.

Khi tăng nhiệt độ (hoặc kéo dài thời gian giữ nhiệt ở nhiệt độ không đổi), sự biến đổi tổ chức của dung dịch rắn quá bão hòa bắt đầu từ việc hình thành các vùng Guinier - Preston (VGP), tiếp theo là sự tạo ra pha θ" (VGP2), pha θ' và pha θ ($CuAl_2$).

VGP là một vi thể tích của dung dịch rắn được làm giàu bởi nguyên tố hợp kim. Tất nhiên nó có mạng tinh thể là mạng tinh thể của dung dịch rắn. Do sự chênh lệch về bán kính nguyên tử giữa Al và Cu, sự hình thành

VGP gây ra các trường ứng suất đàn hồi khá lớn. Giữa VGP và pha mẹ không có mặt ranh giới rõ rệt.



Hình 1.20. Giản đồ pha Al-Cu với đường hòa tan VGP (theo Belon và Rollason).

Thành phần VGP của hợp kim Al - 4% Cu cao hơn 4% Cu nhưng nhỏ hơn 52% Cu (thành phần ứng với $CuAl_2$).

Mô hình VGP trong hợp kim Al - 4% Cu do Gerold đưa ra trên hình 1.19. Mặt nguyên tử Cu nằm giữa các mặt nguyên tử Al làm cho mạng tinh thể bị xô lệch. Bán kính nguyên tử Cu nhỏ hơn bán kính nguyên tử Al, do vậy các mặt nguyên tử Al dịch chuyển ép về phía mặt các nguyên tử Cu. Khoảng 14 lớp nguyên tử tính theo mỗi phía, chịu ảnh hưởng xê dịch vị trí do sự xuất hiện của các mặt nguyên tử Cu ở trung tâm.

Do sự chênh lệch bán kính nguyên tử Cu và Al khá lớn, biến dạng đàn hồi sinh ra tương đối mạnh, nên VGP trong hệ Al - Cu có dạng đĩa.

Trong hệ Al - Ag hoặc Al - Zn, VGP có dạng cầu vì sự chênh lệch bán kính nguyên tử của các nguyên tố trong các hệ này khá nhỏ.

Kích thước của VGP khoảng từ 1 đến 10nm, phụ thuộc vào thành phần hợp kim, nhiệt độ và thời gian hóa già.

Đối với hệ Al - Cu, VGP có đường kính khoảng 10nm.

Về mặt nhiệt động học, VGP tương tự như trạng thái pha giả ổn định và hoàn toàn khác với vùng tạo ra do thăng giáng thành phần.

Trong khi vùng thăng giáng thành phần không ổn định thì VGP ổn định theo thời gian. VGP có thể tích tụ lớn lên bằng cách "thôn tính" các vùng nhỏ lân cận theo cơ chế khuếch tán. Thành phần của VGP ở nhiệt độ nhất định không phụ thuộc thành phần hợp kim.

Một trong những đặc điểm quan trọng nhất, về mặt nhiệt động học có thể coi VGP như trạng thái pha giả ổn định, là sự tồn tại của đường hòa tan VGP tương tự như đường hòa tan pha θ trên giản đồ pha, (hình 1.20).

Đường cong vòm biểu thị sự cân bằng giả ổn định của pha mẹ và VGP.

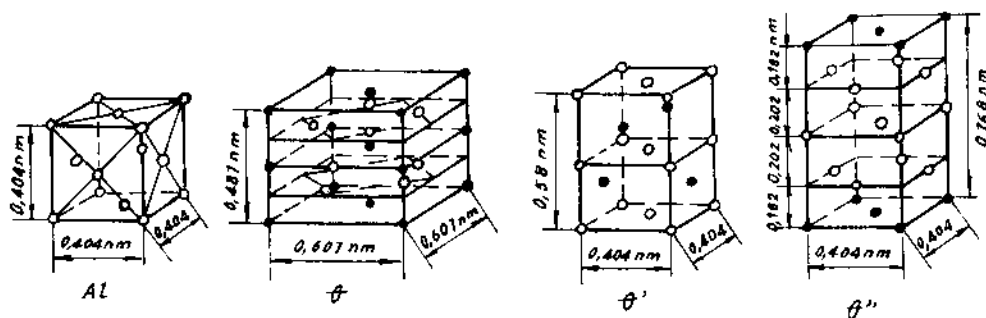
VGP chỉ được hình thành trong dung dịch rắn được quá nguội xuống dưới đường XYV. Ngược lại khi nung lên trên đường này VGP sẽ hòa tan. So sánh mật độ lệch và mật độ VGP khi hóa già thấy rằng mật độ VGP lớn hơn mật độ lệch. Trên cơ sở đó người ta cho rằng VGP sinh ra theo cơ chế mầm đồng pha trên các vùng ba động nồng độ. Do vậy các VGP phân bố khá đồng đều trên toàn bộ thể tích mẫu.

Quá trình phân hóa tiếp theo tạo ra pha θ".

Pha θ" về thành phần gần giống với công thức $CuAl_2$; về cấu trúc tinh thể, có kiểu mạng chính phương, khác với kiểu mạng α.

Trên hình 1.21 trình bày ô cơ bản của Al, θ", θ' và θ. Ở pha θ" có một số mặt tinh thể chỉ có nguyên tử Cu và một số mặt khác chỉ có các nguyên tử Al. Hằng số mạng tinh thể trên mặt (001) có giá trị hoàn toàn

bằng với giá trị hằng số mạng của Al: a = 0,404nm, do vậy ở đây sự chuyển tiếp hai kiểu mạng hoàn toàn liên tục.



Hình 1.21. Ô mạng tinh thể của pha ổn định θ và các pha giả ổn định θ' ,θ''.

Trên các mặt (010), (100) thông số mạng hơi khác so với nền Al, như vậy sự chuyển tiếp hai kiểu mạng lúc này tuy liên tục nhưng có xô lệch đàn hồi.

Về kích thước, pha θ" có chiều dày khoảng 10nm và đường kính khoảng 150nm. Pha θ" còn được ký hiệu là VGP2. Ký hiệu này nói lên rằng pha θ" giống VGP ở chỗ mạng tinh thể của nó hoàn toàn liên tục với nền.

Pha θ' có thành phần tương ứng với $CuAl_2$, kiểu mạng chính phương. Theo mặt (001) hằng số mạng của nó bằng 0,404nm và hoàn toàn liền mạng với nền α. Theo mặt (010) và (100) các hằng số mạng tương ứng là a = 0,404 nm và c = 0,580 nm.

Như vậy giữa θ' và α chỉ liền mạng một phần . Trường ứng suất đàn hồi sinh ra do tạo VGP và pha θ" lớn hơn so với trường hợp tạo ra pha θ'.

Pha θ ($CuAl_2$) là pha hoàn toàn độc lập với nền. Mạng của pha θ là mạng chính phương với các thông số mạng a = 0,606 nm và c = 0,487 nm .

Về cơ chế sinh mầm của các pha θ" và θ' người ta cho rằng chúng tạo ra ở trên các lệch, biên giới siêu hạt, khuyết tật xếp và ở các vùng nút trống. Ngoài ra chúng còn có thể hình thành trên các VGP.

Vị trí ưu tiên để sinh mầm θ ($CuAl_2$) là biên giới hạt, mặt trượt, lệch hoặc trên các vùng tích tụ nút trống.

Ngoài ra, nó còn có thể sinh ra trên các pha θ" hoặc θ' đã xuất hiện trước.

Như vậy, về thứ tự, các pha θ", θ' có thể sinh ra bằng cách tiếp tục phát triển các VGP hoặc cũng có thể sinh ra hoàn toàn độc lập không phụ thuộc vào các vùng đã có.

Pha θ ($CuAl_2$) cũng vậy, nó có thể kế tục các pha trung gian hoặc có thể sinh ra hoàn toàn độc lập với các pha ấy.

Như ta đã biết, sự thay đổi năng lượng tự do khi chuyển biến pha trong trạng thái rắn biểu diễn bằng công thức (1.9):

$$\Delta F = -\Delta F_V + \Delta F_{bm} + \Delta F_{dh} \qquad (1.13)$$

Hai thành phần ΔF_{bm} và ΔF_{dh} có giá trị dương làm ngăn cản quá trình tạo mầm khi chuyển biến pha.

Sự hình thành pha θ" hoặc θ' dẫn đến sinh ra ΔF_{dh} lớn, trong khi đó năng lượng ΔF_{bm} nhỏ vì mạng hai pha chuyển tiếp liên tục.

Sinh mầm các pha θ' và θ" trên lệch, biên giới hạt, siêu hạt, khuyết tật xếp, nút trống hoặc trên VGP sẽ có lợi về mặt năng lượng vì làm giảm bớt đại lượng ΔF_{dh}. Sự tiết ra pha ổn định θ dẫn tới làm tăng ΔF_{bm}. Do vậy các mầm θ tạo trên biên giới hạt hoặc các pha θ" và θ' sẽ thuận lợi vì làm giảm giá trị ΔF_{bm}.

Khi xét nồng độ của dung dịch rắn α trong các trạng thái cân bằng α - VGP, α - θ', α - $CuAl_2$ ta sẽ có $C_{\alpha\text{-}VGP}$ có giá trị lớn nhất và $C_{\alpha\text{-}CuAl2}$ có giá trị nhỏ nhất.

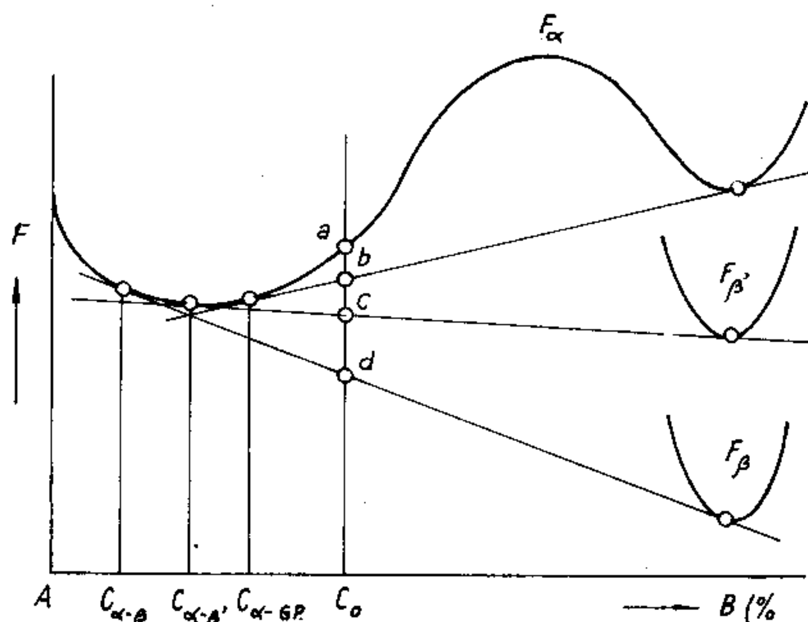
Điều này cũng chỉ rõ trong hệ giả định hai cấu tử có tạo VGP, pha trung gian β', pha ổn định β. Biết rằng ở cùng nhiệt độ, ta có:

$$F_{VGP} > F_{\beta'} > F_{\beta} \qquad (1.14)$$

Khi xác định nồng độ cân bằng của các pha trong hệ bằng cách kẻ đường tiếp tuyến chung, hình 1.22, ta sẽ được:

$$C_{\alpha - VGP} > C_{\alpha - \beta'} > C_{\alpha - \beta} \qquad (1.15)$$

Khi tăng hoặc giảm nhiệt độ, kết luận vừa rút ra theo biểu thức (1.11) không thay đổi.

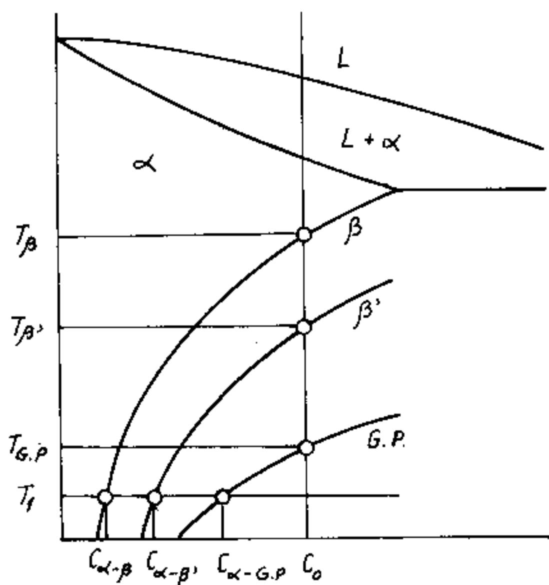


Hình 1.22. Sự phụ thuộc của năng lượng tự do vào thành phần dung dịch rắn quá bão hòa khi nó phân lớp thành VGP hoặc tiết ra pha giả ổn định β' hay pha ổn định β.

Điều này có nghĩa là độ hòa tan trong dung dịch rắn α của VGP luôn luôn cao hơn so với pha β' và của pha β' luôn luôn cao hơn pha β.

Như vậy trên giản đồ pha, vị trí đường hòa tan VGP thấp nhất và cao nhất là đường hòa tan pha β (hình 1.23).

Trong hệ Al - Cu, bằng thực nghiệm người ta nhận được kết quả tương tự. Trên hình 1.24 trình bày giản đồ Al - Cu và các đường hòa tan của VGP, pha θ", pha θ' và pha θ.



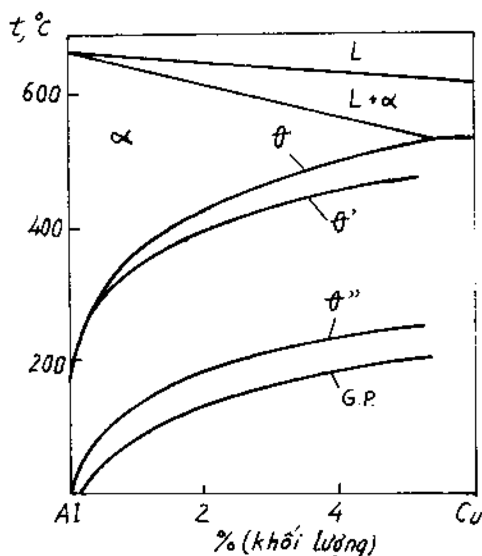
Hình 1.23. Giản đồ pha với các đường pha tan pha ổn định β, pha ổn định βvà VGP.

Biết rằng quá trình tiết pha bị chi phối bởi hai tham số: hệ số khuếch tán và độ quá bão hòa của dung dịch rắn α. Khi tăng nhiệt độ, độ quá bão hòa giảm nhưng hệ số khuếch tán tăng. Nếu giảm nhiệt độ, quá trình xảy ra theo chiều ngược lại: hệ số khuếch tán giảm đi trong khi độ quá bão hòa tăng lên. Do vậy ứng với mỗi sản phẩm phân hóa, chẳng hạn VGP, pha trung gian β', pha ổn định β sẽ có một giản đồ chữ C thích hợp (hình 1.25). Nhánh trên của đường cong chữ C tiến tới nhiệt độ hòa tan tương ứng T_{VGP}, $T_{\beta'}$, T_β.

Nếu hóa già ở nhiệt độ $T_1 < T_{VGP}$ lần lượt sẽ tạo ra các sản phẩm α_{qbh} →VGP → β' → β.

Hóa già ở nhiệt độ $T_2 > T_{VGP}$, quá trình tiết pha sẽ là α_{qbh} →β' → β.

Nếu hóa già ở nhiệt độ T_3 ($T_3 > T_{\beta'}$) từ dung dịch rắn quá bão hòa sẽ tiết ra pha β.



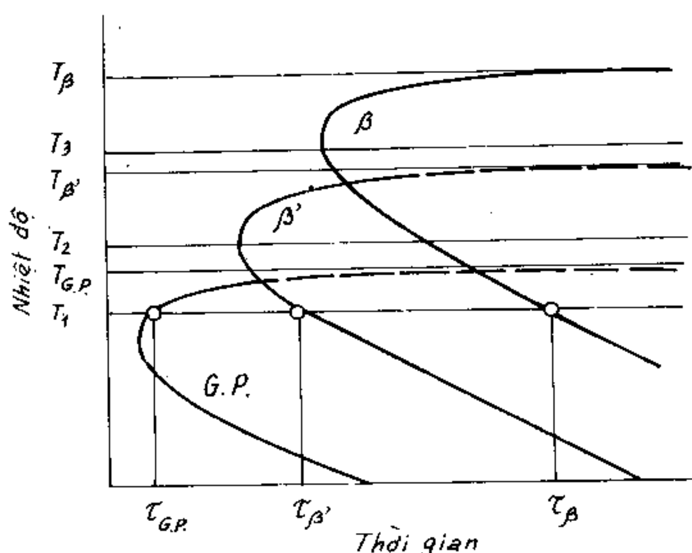
Hình 1.24. Đường hòa tan của VGP, pha θ'', θ' và θ trong hệ Al – Cu.

Ở đây rõ ràng tồn tại 1 quy luật là: khi độ quá bão hòa của dung dịch rắn so với pha ổn định càng nhỏ thì các giai đoạn chuyển biến trung gian càng ít.

Trong bảng 1.5. trình bày các giai đoạn phân hóa dung dịch rắn quá bão hòa của một số hợp kim nhôm.

Bảng 1.5. Các thời kỳ phân hóa của một số hệ hợp kim nhôm

Hệ thống	Các giai đoạn phân hóa
Al - Cu	(1) VGP // {100} l < 0,5nm → (2) VGP (θ'') a = b = 0,404nm c = 0,79nm // {100} l > 0.5nm → (3) θ' a = b = 0,404nm c = 0,508nm // {100} l > 20nm → (4) θ ($CuAl_2$) a = b = 0,606nm, c = 0,487nm
Al - Mg	(1) VGP → (2) (β', β''...) → (3) β(Al_3Mg_2)
Al - Cu - Mg	(1) VGP // {100} → (2) VGP ($θ''_c$) → (3) $θ'_c$ a = 0,404nm, b = 0,904nm, c = 0,72nm // {035} → (4) θ ($CuAl_2$) và S (Al_2CuMg)



Hình 1.25. Đường cong chữ "C" hình thành VGP, pha β' và β khi phân hoá dung dịch rắn quá bão hoà. T_{GP}, $T_{\beta'}$, T_β là nhiệt độ hoà tan của các sản phẩm tiết ra VGP, β' và β.

Ở đây không phải là thứ tự tiết ra theo chế độ hóa già công nghiệp mà là số thời kỳ tiết ra có thể có trong một chặng khá rộng nhiệt độ và thời gian hóa già.

Một điều rất quan trọng đối với lý thuyết và thực tiễn của quá trình hóa già là cần biết sự sinh ra và phát triển các pha ổn định hơn trong hệ thống đã có các pha kém ổn định tiết ra trước đó.

Có thể có ba phương pháp tạo ra pha ổn định hơn.

Thứ nhất: Chuyển biến trực tiếp pha kém ổn định hơn thành pha ổn định hơn. Ở đây thực chất là quá trình chuyển biến thù hình, thay đổi dạng mạng pha tiết ra và không có sự tham gia của pha mẹ.

Người ta thấy rằng khi hóa già hợp kim Al - Cu, sự biến đổi VGP thành θ" thực hiện chính bằng con đường chuyển biến thù hình. Quá trình này xảy ra khi kiểu mạng của các sản phẩm tiết ra gần giống nhau.

Thứ hai: Các pha tiết ra ổn định hơn, sinh mầm trên mầm ký sinh là các phần tử kém ổn định tiết ra trước và lớn lên trong pha mẹ.

Ví dụ pha θ' sinh mầm trên các phần tử θ" và lớn lên trong nền.

Thứ ba: Các phần tử tiết ra ổn định hơn hoàn toàn sinh ra độc lập, cách xa các phần tử kém ổn định đã tạo ra trước.

Sự hình thành các pha mới ổn định hơn sẽ dẫn tới hiện tượng hòa tan các pha kém ổn định. Điều này có thể giải thích được một cách dễ dàng nhờ quá trình khuếch tán.

Ví dụ khi sinh ra ($CuAl_2$) thì pha θ' có xu hướng bị hòa tan vì xuất hiện gradien nồng độ do $C_{\alpha-\theta'} > C_{\alpha-(CuAl_2)}$.

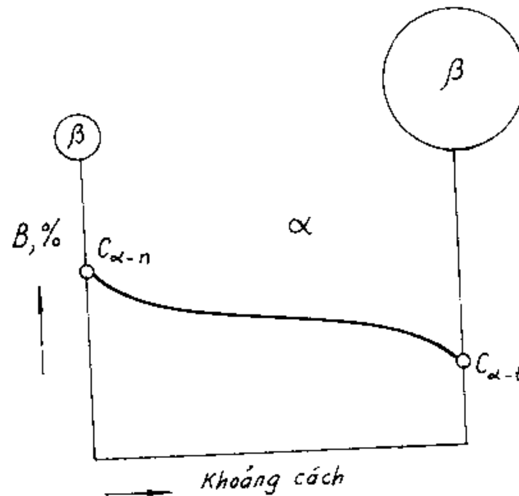
- *Sự tích tụ các phần tử tiết ra*

Trong quá trình phân hóa, khi thành phần pha mẹ đạt tới cân bằng, khối lượng pha tiết ra không tăng lên nhưng trạng thái tồn tại của nó không ngừng biến đổi theo hướng tụ tập thành các khối lớn nhằm giảm năng lượng của hệ.

Biết rằng khi tồn tại ở dạng phân tán, năng lượng tự do của phần tử tiết ra sẽ lớn, lúc đó nồng độ cân bằng của α với các phần tử nhỏ này $C_{\alpha-n}$ khá lớn. Trường hợp các phần tử tiết ra có kích thước lớn, năng lượng tự do sẽ nhỏ hơn. Lúc ấy nồng độ cân bằng trên biên giới của phần tử tiết ra với pha mẹ $C_{\alpha-t}$ sẽ nhỏ.

Khi trong hệ thống tồn tại các phần tử có kích thước lớn nhỏ khác nhau, sẽ hình thành gradien nồng độ gradC = $C_{\alpha-n} - C_{\alpha-t}$, dưới tác dụng của gradien nồng độ này xảy ra quá trình khuếch tán san bằng nồng độ (hình 1.26).

Do khuếch tán, nồng độ trên biên giới các phần tử nhỏ giảm xuống. Để duy trì cân bằng nồng độ $C_{\alpha-n}$, các phần tử nhỏ phải hòa tan.



Hình 1.26. Gradien nồng độ của nguyên tố hợp kim trong dung dịch rắn α giữa các phần tử lớn và phần tử nhỏ của pha tiết ra β.

Trong khi đó , ở biên giới các phần tử lớn, nồng độ nâng lên cao hơn $C_{\alpha-t}$. Để duy trì sự cân bằng, từ pha α phải tiết ra β, do vậy các phần tử lớn tiếp tục phát triển

Như vậy quá trình tích tụ của các phần tử tiết ra khi hóa già thực hiện nhờ khuếch tán qua pha mẹ, khi các phần tử nhỏ hòa tan vào nền, còn các phần tử to lớn thêm.

Nếu gọi r là bán kính trung bình của phần tử tiết ra thì quá trình phát triển của nó theo thời gian hóa già, τ biểu diễn bằng công thức Liveschit – Sledov:

$$r^3 = r_0^3 + B\tau, \qquad (1.16)$$

trong đó: r_0 là bán kính trung bình của phần tử tiết ra trước khi tích tụ.

$$B = 8D\gamma C_\infty V^2/9kT, \qquad (1.17)$$

trong đó, D: hệ số khuếch tán;

γ: sức căng bề mặt trên biên giới giữa phần tử tiết ra và nền;

C_∞: nồng độ cân bằng của pha mẹ ở bề mặt phẳng phân cách với pha tiết ra;

V: thể tích pha tiết ra tính trên một nguyên tử của nguyên tố bị hòa tan.

Rõ ràng tốc độ tích tụ tăng lên cùng với sự tăng hệ số khuếch tán D và γ.

Hệ số khuếch tán D tăng lên theo hàm mũ khi tăng nhiệt độ. Như vậy tăng nhiệt độ sẽ thúc đẩy mạnh quá trình tích tụ các phần tử tiết ra.

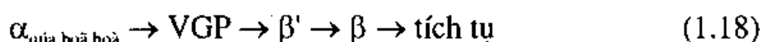
c) Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình hóa già

Hóa già chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố. Các yếu tố ảnh hưởng mạnh và trực tiếp đến động học hóa già là nhiệt độ, thời gian, thành phần hóa học và tổ chức của hợp kim trước khi hóa già. Tác động của các yếu tố khác về cơ bản đều có thể quy về các yếu tố trên.

- *Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian hóa già*

Nhiệt độ của hệ biểu thị mức độ dao động của các nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng. Càng tăng nhiệt độ, các nguyên tử dự trữ năng lượng càng cao, càng lệch khỏi vị trí cân bằng và quá trình hóa già càng dễ xảy ra.

Thông thường, các hợp kim có thành phần hóa học như nhau, khi hóa già ở nhiệt độ thấp, quá trình phân huỷ dung dịch rắn quá bão hòa xảy ra như sau:



$$\alpha_{\text{qúa hoã hoà}} \rightarrow \text{VGP} \rightarrow \beta' \rightarrow \beta \rightarrow \text{tích tụ} \quad (1.18)$$

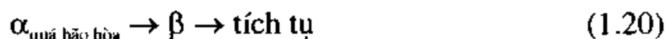
(xem hình 1.25).

Nhưng khi nâng nhiệt độ hóa già, các giai đoạn phân hóa giảm đi. Ví dụ ở nhiệt độ T_2, hóa già xảy ra theo sơ đồ:



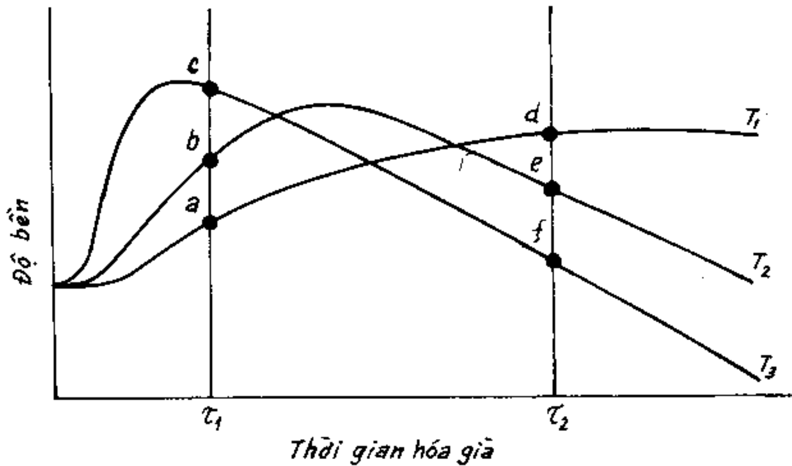
$$\alpha_{\text{quá bão hòa}} \rightarrow \beta' \rightarrow \beta \rightarrow \text{tích tụ} \quad (1.19)$$

Ở nhiệt độ cao hơn, ví dụ T_3, quá trình hóa già chỉ xảy ra qua 2 giai đoạn:



$$\alpha_{\text{quá bão hòa}} \rightarrow \beta \rightarrow \text{tích tụ} \quad (1.20)$$

Trường hợp phổ biến nhất, sự thay đổi độ cứng của hợp kim theo nhiệt độ và thời gian hóa già phù hợp với giản đồ hình 1.27.



Hình 1.27. Ảnh hưởng của thời gian hóa già ở các nhiệt độ khác nhau ($T_1 < T_2 \leq T_3$) tới độ bền của hợp kim.

Phía trái cực đại là hóa già hóa bền, còn phía phải là hóa già thải bền hoặc quá hóa già. Các kết quả nghiên cứu tổ chức ở đa số các hợp kim nhôm biến dạng chỉ ra rằng, cực đại độ bền ứng với trạng thái tổ chức gồm tỷ lệ xác định nào đó giữa VGP và pha trung gian giả ổn định.

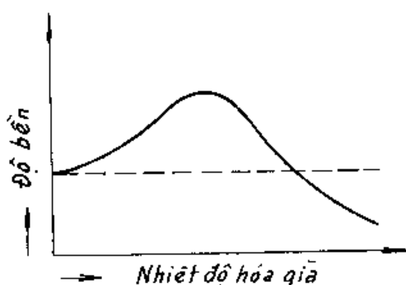
Ví dụ tỷ lệ đó được xác định một cách gần đúng gồm 70%θ" và 30%θ' đối với hợp kim Al – 4% Cu.

Ở giai đoạn quá hóa già, tổ chức ứng với pha ổn định.Biến đổi tổ chức hợp kim khi hoá già có thể thực hiện bằng cách thay đổi nhiệt độ và thời gian một cách thích hợp. Nếu giữ thời gian hóa già không đổi, ví dụ τ_1, các điểm a, b tương ứng với các nhiệt độ hóa già T_1,T_2 nằm trong giai đoạn hóa già tăng bền, trong khi đó c ứng với nhiệt độ hóa già cao hơn T_3 đã thuộc giai đoạn quá hóa già.

Khi tăng thời gian giữ lên τ_2, các điểm e, f tương ứng với nhiệt độ hóa già T_2, T_3 thuộc giai đoạn quá hóa già, chỉ có d ứng với nhiệt độ hóa già T_1 còn nằm trong giai đoạn hóa già tăng bền.

Rõ ràng nhiệt độ hóa già càng cao, thời gian đạt tới cực đại độ bền càng ngắn.

Đường cong biến đổi độ bền phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian hóa già (đường cong hóa già) thông thường có một cực đại, (hình 1.28).



Hình 1.28. Đường cong hóa già.

Đối với một số hợp kim, trong điều kiện hóa già nhất định, trên đường cong này xuất hiện hai cực đại. Ví dụ đường cong hóa già hợp kim Al - 38%Ag, (hình 1.29).

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng cực đại thứ nhất ứng với nhiệt độ hóa già thấp. Tổ chức khi đó gồm VGP phân bố đều trên nền dung dịch rắn α.

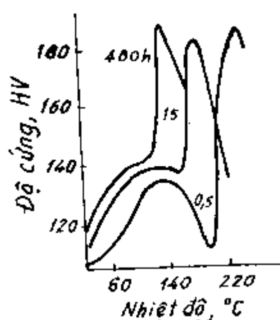
Cực đại thứ hai ứng với giai đoạn hóa già ở nhiệt độ cao. Tổ chức tạo thành gồm pha trung gian giả ổn định phân tán.

Tổng hợp các kết quả thực nghiệm đối với các hợp kim khác nhau, M.V. Sakharov đã nêu công thức kinh nghiệm xác định nhiệt độ hóa già đạt cực đại cơ tính như sau:

$$T = (0,5 - 0,6)\ T_{ch}\ , \qquad (1.21)$$

trong đó T_{ch} : nhiệt độ chảy, K.

Biểu thức kinh nghiệm này tất nhiên chỉ cho phép xác định gần đúng vùng nhiệt độ hóa già có thể đạt cơ tính cao.



Hình 1.29. Ảnh hưởng của nhiệt độ hóa già đến độ cứng của hợp kim Al - 30%Ag

- *Ảnh hưởng của tổ chức hợp kim trước khi hóa già*

α. Ảnh hưởng của nút trống

Nghiên cứu quá trình hóa già hợp kim nhôm Guinier - Preston nhận xét rằng tốc độ hình thành VGP xác định bằng thực nghiệm nhanh hơn so với kết quả tính toán theo các trị số khuếch tán ngoại suy. Sở dĩ như vậy vì quá trình khuếch tán ở đây được thúc đẩy mạnh do sự có mặt của nút trống.

Ví dụ khi bắt đầu hóa già, tức là khi mật độ nút trống lớn, hệ số khuếch tán trong hệ Al - Cu có giá trị:

$$D = 2,8.10^{-13}\ cm^2/s$$

Trong khi đó bằng tính toán ngoại suy từ nhiệt độ cao (500°C) xác định được giá trị D bé hơn nhiều: $D = 4,6.10^{-20}\ cm^2/s$.

Biết rằng hàm lượng nút trống cân bằng ở nhiệt độ T tỷ lệ với biểu thức $e^{(-Q/RT)}$.

Tại nhiệt độ tôi, số lượng nút trống khá lớn. Làm nguội nhanh chúng giữ lại trong dung dịch α quá bão hòa. Rõ ràng dung dịch rắn sau khi tôi bão hòa cả nguyên tố hợp kim và cả nút trống.

Nút trống liên kết với nguyên tử xung quanh tạo ra liên hợp nút trống - nguyên tử hợp kim. Các liên hợp này di động dễ dàng, khuếch tán đến nơi hình thành VGP.

Các kết quả nghiên cứu mới đây cho rằng, để quá trình phân hóa dung dịch rắn có thể xảy ra, không chỉ cần quá bão hòa nguyên tố hợp kim mà còn cần quá bão hòa nút trống trong mạng tinh thể nữa.

Hiện tượng xuất hiện vùng trắng (vùng không có phần tử tiết ra) theo biên giới hạt khi hóa già là một bằng chứng.

Người ta cho rằng, nồng độ nút trống tại lân cận biên giới hạt đã bị giảm xuống rất mạnh bởi quá trình khuếch tán và tự huỷ nút trống trên biên giới hạt.

Do nồng độ nút trống giảm thấp hơn giá trị tới hạn nên quá trình hóa già không xảy ra, kết quả tạo thành vùng trắng ven biên giới hạt. Như vậy nút trống vừa đóng vai trò thúc đẩy khuếch tán, tăng cường hóa già, vừa là yếu tố cần thiết cho quá trình hóa già xảy ra.

β. Ảnh hưởng của lệch

Đã có nhiều công trình nghiên cứu ảnh hưởng của lệch đến động học quá trình hóa già. Biết rằng xung quanh lệch tồn tại trường ứng suất. Để giảm năng lượng của hệ do sự tồn tại trường ứng suất này, nguyên tử của nguyên tố hợp kim có xu hướng phân bố vào các vùng xung quanh lệch.

Như vậy lệch là một trong số những nhân tố thúc đẩy sự không đồng nhất của dung dịch rắn quá bão hòa sau khi tôi. Các vùng khí quyển cottrell chính là tâm mầm để tạo VGP và pha trung gian khi hóa già. Biến dạng dẻo làm tăng mật độ lệch, do vậy nó thúc đẩy quá trình hóa già.

γ. Ảnh hưởng của khuyết tật xếp

Sự phát sinh khuyết tật xếp gắn liền với sự thay đổi thứ tự phân bố mặt xếp chặt. Kiểu mạng vùng sai lệch xếp do vậy sẽ khác đi. Độ hòa tan

nguyên tố hợp kim trở nên khác nhau giữa vùng dung dịch rắn và vùng mạng sai lệch này. Trong tinh thể nhôm, mặt (111) có thứ tự xếp ABC ABC... Tại vùng sai lệch xếp, thứ tự mặt xếp chặt có thể thay đổi thành ABC ABAB ABC...

Thứ tự trong vùng sai lệch xếp tương ứng với kiểu mạng sáu phương xếp chặt. Độ hòa tan của nguyên tố hợp kim trong mạng sáu phương xếp chặt khác với trong mạng lập phương tâm mặt. Vì vậy tại vùng sai lệch xếp sẽ xảy ra quá trình phân hóa.

Sai lệch xếp không chỉ có tác dụng thúc đẩy quá trình hóa già, nó còn làm thay đổi cả dạng mạng tinh thể của pha tiết ra. Ví dụ trong hệ Pb - Ag, khi hóa già bình thường, pha tiết ra có mạng lập phương tâm mặt, nhưng nếu trước khi hóa già, hợp kim bị biến dạng, pha tiết ra sẽ có mạng sáu phương xếp chặt. Như vậy trên khuyết tật xếp có thể tạo ra các pha mà sự phân hoá trực tiếp dung dịch rắn quá bão hoà không thể tạo ra được.

δ. Ảnh hưởng của biên giới hạt và biên giới siêu hạt

Công tạo mầm ở biên giới hạt nói chung là nhỏ vì khi ấy năng lượng đàn hồi và năng lượng bề mặt bé.

Do đặc điểm này, quá trình phân hóa sẽ không đều nhau ở biên giới và ở bên trong hạt.

Ví dụ hợp kim Al - 4,4%Ag hóa già ở 165^0C sau năm ngày ở biên giới hạt xuất hiện các phần tử θ ổn định, trong khi đó ở trong hạt, chỉ mới tạo VGP.

Biên giới siêu hạt cũng có tác dụng thúc đẩy quá trình tiết pha. Kết quả quá trình nghiên cứu hóa già hợp kim Al - 4%Cu ở 240^0C chỉ ra rằng, khi trên biên giới siêu hạt sinh ra pha θ' thì trên biên giới góc lớn (> 9^0) đã tạo pha θ ($CuAl_2$).

Biết rằng biên giới góc nhỏ là các vách lệch, pha θ' có năng lượng đàn hồi thể tích lớn nhưng năng lượng bề mặt nhỏ. Như vậy sự hình thành pha θ' ở biên giới góc nhỏ sẽ không làm tăng nhiều năng lượng hệ thống.

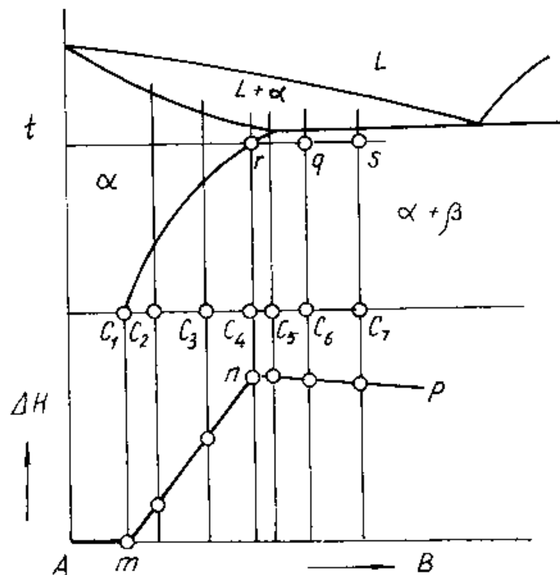
Pha θ ($CuAl_2$) ngược lại, có năng lượng bề mặt lớn. Khi tiết ra ở biên giới góc lớn nó sẽ có công tạo mầm nhỏ.

Biến dạng dẻo làm tăng nồng độ nút trống, tăng mật độ lệch, tăng chiều dài biên giới hạt và tăng mật độ sai lệch xếp, do vậy làm tăng nhanh quá trình hóa già.

• *Ảnh hưởng của thành phần*

α. Ảnh hưởng của thành phần nguyên tố hợp kim cơ bản

Hàm lượng nguyên tố hợp kim liên quan trực tiếp với độ quá bão hòa dung dịch rắn sau khi tôi. Độ quá bão hòa càng lớn, cơ tính hợp kim ngay sau khi tôi càng cao.



Hình 1.30. Sự phụ thuộc của lượng tăng thêm độ cứng khi hóa già và thành phần của hợp kim hai cấu tử; ΔH-độ chênh lệch độ cứng của hợp kim sau khi hóa già và sau khi tôi.

Mặt khác, khi hóa già, mật độ pha hóa bền tiết ra càng cao khi độ quá bão hòa càng lớn.

Kết hợp cả hai hiệu ứng trên có thể dễ dàng giải thích sự tăng dần độ cứng khi tăng hàm lượng nguyên tố hợp kim từ C_1 đến C_2 (hình 1.30). Bắt đầu từ thành phần $C > C_2$ hiệu quả hóa bền giảm xuống.

Để giải thích hiện tượng này cần phải thấy rằng hiệu quả tăng bền khi hóa già chỉ liên quan với sự phân hóa pha α quá bão hòa. Sau khi tôi xong ở cùng nhiệt độ, tỷ lệ pha α trong hợp kim có thành phần C_3 lớn hơn trong hợp kim có thành phần C_4. Vì lẽ đó hiệu quả tăng bền khi hóa già của hợp kim có thành phần C_4 nhỏ hơn hợp kim có thành phần C_3.

β. Ảnh hưởng của lượng nhỏ hợp kim và tạp chất

Lượng nhỏ nguyên tố hợp kim hoặc tạp chất, sau đây gọi là vi lượng nguyên tố, gây ảnh hưởng rất mạnh đến động học quá trình phân hóa dung dịch rắn quá bão hoà. Cơ chế ảnh hưởng của chúng rất khác nhau.

Trước hết vi lượng nguyên tố có thể đóng vai trò các "bẫy" nút trống, khi năng lượng liên kết của chúng với nút trống lớn. Lúc này tốc độ tạo VGP bị chậm lại. Do vậy nhịp độ tăng bền cũng bị kìm hãm.

Ví dụ các nguyên tố Cd, Sn, In, Be trong hợp kim Al - Cu làm cản trở quá trình khuếch tán của Cu đến nơi tạo VGP. Sở dĩ như vậy là vì các nút trống đã bị giữ lại ở các bẫy Cd, Sn, In, Be không thể tham gia quá trình vận tải Cu được.

Cơ chế ảnh hưởng khác của vi lượng nguyên tố đến hóa già liên quan với hiện tượng hấp thụ của biên giới hạt. Khi là chất hoạt tính bề mặt, các nguyên tử của vi lượng nguyên tố sẽ khuếch tán ra biên giới và làm giảm sức căng bề mặt của vùng này.

Điều này dẫn đến làm giảm công tạo mầm và tăng mật độ pha tiết ra. Mặt khác, sức căng bề mặt giảm, quá trình tích tụ pha tiết ra cũng bị ngăn cản.

Ví dụ trong hợp kim Al - 4% Cu sức căng bề mặt trên biên giới pha θ'/α bằng 1530erg/cm^2. Khi thêm 0,1% Cd, giá trị này giảm xuống bằng 250erg/cm^2. Do vậy bỏ thêm một lượng nhỏ Cd có thể tăng thêm mật độ pha hóa bền và giảm bớt tốc độ tích tụ chúng xuống khoảng năm lần. Điều này rất có ý nghĩa với các hợp kim hóa già bền nóng. Bằng con đường này có thể làm chậm quá trình thải bền khi sử dụng hợp kim ở nhiệt độ cao. Cần nhận thấy rằng mỗi nguyên tố hợp kim vi lượng có thể gây ảnh hưởng khác nhau đến quá trình hóa già ở các vùng nhiệt độ khác nhau.

Ví dụ trong hợp kim Al - Cu, bỏ thêm một lượng nhỏ Cd sẽ kìm hãm quá trình hóa già tạo vùng Guinier - Preston ở nhiệt độ thấp, nhưng khi hóa già ở nhiệt độ cao nó lại có tác dụng tăng thêm mật độ phân bố pha θ', tăng thêm hiệu quả hóa bền.

Vi lượng nguyên tố có thể ảnh hưởng tới hóa già trong trường hợp chúng tham gia trong thành phần VGP và làm thay đổi tính ổn định của vùng.

Ví dụ trong hệ Al-Cu-Mg-Fe-Ni nguyên tố Si có tác dụng tăng cường hiệu quả hóa già hợp kim ở 190°C. Người ta cho rằng Si tham gia trong VGP làm cho vùng ổn định đến nhiệt độ cao và trở thành mầm ký sinh cho pha S' tiết ra ở 190°C. Do pha S' sinh ra trên VGP, nó sẽ có mật độ cao hơn so với trường hợp sinh ra trên lệch và do vậy sẽ phân tán hơn. Kết quả hóa bền sẽ mạnh hơn.

Trường hợp hệ Al - Zn - Mg, ảnh hưởng của vi lượng nguyên tố, cụ thể là Ag theo cơ chế khác. Khi tham gia vào thành phần của VGP, nguyên tố Ag làm giảm năng lượng thể tích của VGP. Điều này cũng có nghĩa là công tạo mầm của pha η' giảm xuống, kết quả đó dẫn tới làm tăng mật độ phân bố và độ phân tán của pha η'.

Như vậy, đưa vào một lượng nhỏ nguyên tố thích hợp nào đó và khống chế chính xác thành phần tạp chất, là một trong những con đường hiệu quả nhất điều khiển quá trình hóa già.

d) Biến đổi tính chất khi hóa già

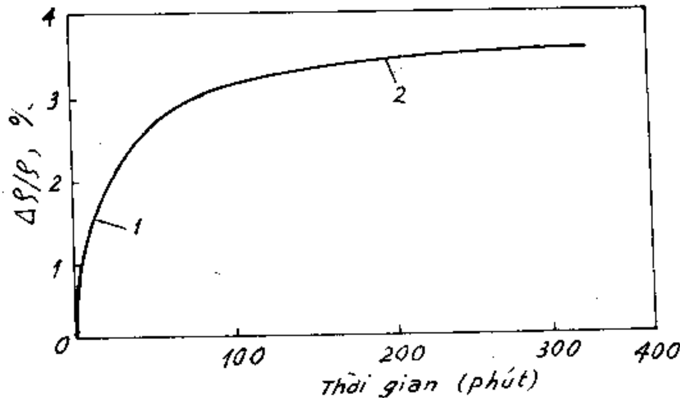
Khi hóa già, tổ chức hợp kim thay đổi dẫn tới thay đổi tính chất.

• *Thay đổi điện trở*

Đường cong biến đổi điện trở phụ thuộc vào thời gian đối với hợp kim Al - 2%Cu ở 20°C được biểu diễn trên hình 1.31.

Khi tăng thời gian hóa già, điện trở lúc đầu tăng rất nhanh, sau đó tăng chậm lại.

Giai đoạn một gọi là giai đoạn "phản ứng nhanh", thường kéo dài khoảng 60 phút đối với hợp kim Al - Cu.



Hình 1.31. Sự thay đổi điện trở hợp kim Al - 2%Cu sau tôi và hóa già ở 20°C.

Lúc này do độ quá bão hòa nút trống lớn, tốc độ khuếch tán tạo vùng xảy ra nhanh, do vậy điện trở tăng nhanh. Ở giai đoạn hai, thường gọi là giai đoạn "phản ứng chậm", điện trở tăng từ từ và tiến tới ổn định. Khi tăng thời gian hoặc nâng nhiệt độ hóa già, điện trở giảm xuống.

Hiệu ứng làm tăng điện trở khi hóa già ở giai đoạn đầu, theo Mott.N.F có liên quan tới hiện tượng tán xạ điện tử tự do bởi các vùng kích thước nhỏ và phân tán. Ngoài ra sự xô lệch mạng xung quanh VGP và các sai lệch mạng tạo ra trên biên giới α/VGP cũng góp phần làm tăng điện trở.

- *Sự biến đổi cơ tính khi hóa già*

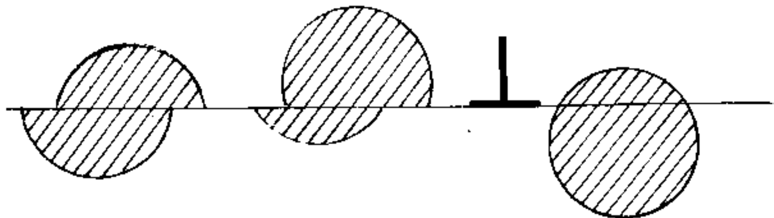
Trong quá trình hóa già, tổ chức không ngừng thay đổi, do vậy cơ tính cũng thay đổi theo.

Hiện tượng hóa bền xảy ra khi hóa già là kết quả của sự hãm lệch do các sản phẩm tạo ra trong quá trình phân hóa. Hiện tượng hãm lệch chủ yếu ở đây là do các nguyên nhân: trường ứng suất đàn hồi xung quanh phần tử tiết ra, trạng thái lệch cắt qua hoặc ôm vòng xung quanh các phần tử pha hóa bền.

Như trên đã trình bày, trường ứng suất đàn hồi sinh ra do sự khác nhau về kiểu mạng và thông số mạng của các phần tử hóa bền (VGP, θ", θ') so với pha mẹ. Sự chênh lệch thể tích giữa hai pha, độ lớn modun đàn hồi pha nền cũng gây ảnh hưởng đến cường độ trường ứng suất đàn hồi. Lệch muốn chuyển động cần phải có năng lượng lớn hơn năng lượng của trường ứng suất.

Nói chung ở trạng thái tổ chức gồm VGP và pha trung gian giả ổn định, trường ứng suất đàn hồi lớn nhất, do vậy hãm lệch xảy ra mạnh nhất.

Một dạng cản lệch khác có thể xảy ra khi lệch cắt qua các phần tử tiết ra, (hình 1.32). Lệch, khi cắt ngang mạng tinh thể của pha tiết ra, sẽ làm thay đổi trật tự sắp xếp nguyên tử ở mặt trượt trong vùng cắt. Kết quả các phần tử tiết ra bị biến dạng cùng với nền, sự chuyển động của lệch bị ngăn cản.

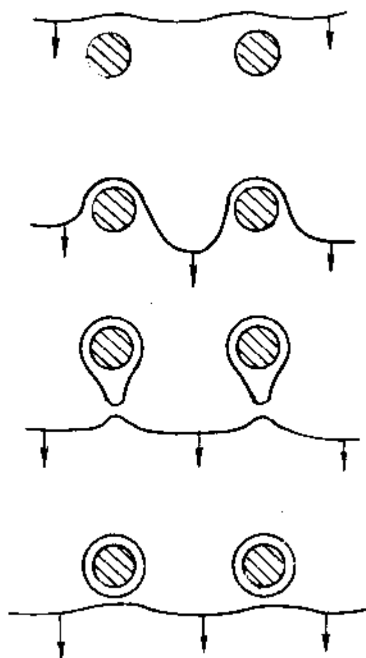


Hình 1.32. Sơ đồ minh hoạ trạng thái lệch cắt qua các phần tử tiết ra.

Hiện tượng hãm lệch làm tăng độ bền theo cơ chế này gọi là "hóa bền hóa học". Khi tổ chức của pha tiết ra tại vùng mặt cắt càng khác với tổ chức của nền thì hóa bền càng mạnh. Ví dụ, năng lượng cắt VGP khoảng 10^2erg/cm^2, còn khi cắt qua các phần tử tiết ra không liền mạng với nền khoảng 10^3erg/cm^2.

Như vậy về mặt "hóa bền hóa học" pha tiết ra ổn định đóng vai trò quan trọng nhất.

Khi lệch không cắt qua phần tử tiết ra nó có thể chuyển động bằng cách ôm vòng quanh các phần tử ấy, (hình 1.33).



Hình 1.33. Sơ đồ minh hoạ trạng thái lệch chuyển động ôm vòng qua các phần tử tiết ra.

Ứng suất cần thiết để đẩy lệch vượt qua các phần tử tiết ra, tỷ lệ nghịch với khoảng cách giữa các phần tử này và xác định bằng biểu thức:

$$\tau_{th} = G.b/l, \qquad (1.22)$$

trong đó τ_{th} : ứng suất tới hạn;

G : mođun trượt của nền;

b : vectơ burgers;

l : khoảng cách giữa hai phần tử.

Hãm lệch theo cơ chế này thường xảy ra trong trường hợp pha tiết ra đã tách mạng và trở thành độc lập với pha mẹ.

Theo Orowan giới hạn chảy của vật liệu với các phần tử pha tiết ra ổn định độc lập phân bố đều, được biểu diễn bằng đẳng thức :

$$\tau = \tau_S + \frac{1}{8\pi}\frac{Gb}{l}\phi \ln\frac{b}{2l}, \qquad (1.23)$$

trong đó τ_S : giới hạn chảy của pha mẹ không có pha tiết ra;

G: môđun trượt;

b: vectơ burgers;

l: khoảng cách giữa hai phần tử tiết ra;

$$\phi = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{1-\nu}\right);$$

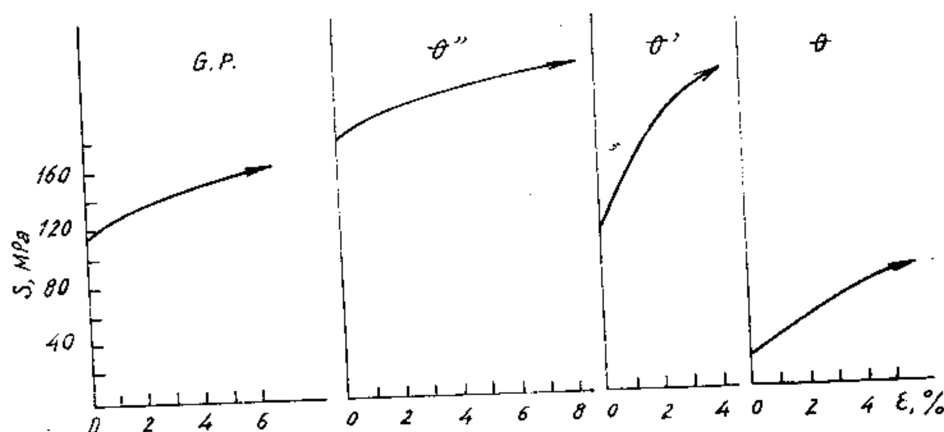
ν : hệ số Poisson.

Để thấy rõ vai trò khác nhau của các sản phẩm phân hóa đến giá trị độ bền và xu hướng hóa bền khi biến dạng có thể khảo sát kết quả thí nghiệm trên đơn tinh thể Al + 4%Cu.

Dung dịch rắn quá bão hòa được hóa già để tạo ra tổ chức VGP, θ'' ,θ' và θ ($CuAl_2$).

Kết quả thử kéo biểu diễn trên hình 1.34.

Tổ chức ứng với VGP và θ'' sẽ có ứng suất chảy tới hạn ban đầu lớn nhưng xu hướng hóa bền khi biến dạng nhỏ (góc nghiêng của đường cong biến dạng nhỏ). Do độ phân tán cao của VGP và pha θ'', khoảng cách giữa chúng rất nhỏ, nên để đẩy lệch chuyển qua khe hở này theo cơ chế ôm vòng (hình 1.33) cần ứng suất rất lớn. Lúc này lệch chuyển động chủ yếu bằng cách cắt qua các phần tử tiết ra. Chính vì vậy ứng suất chảy tới hạn ban đầu khá lớn. Trường hợp tổ chức gồm pha θ'', do trường ứng suất đàn hồi tạo ra lớn và cấu trúc mạng khác nhiều so với pha mẹ, nên ứng suất chảy ban đầu cao hơn trường hợp tổ chức gồm VGP.



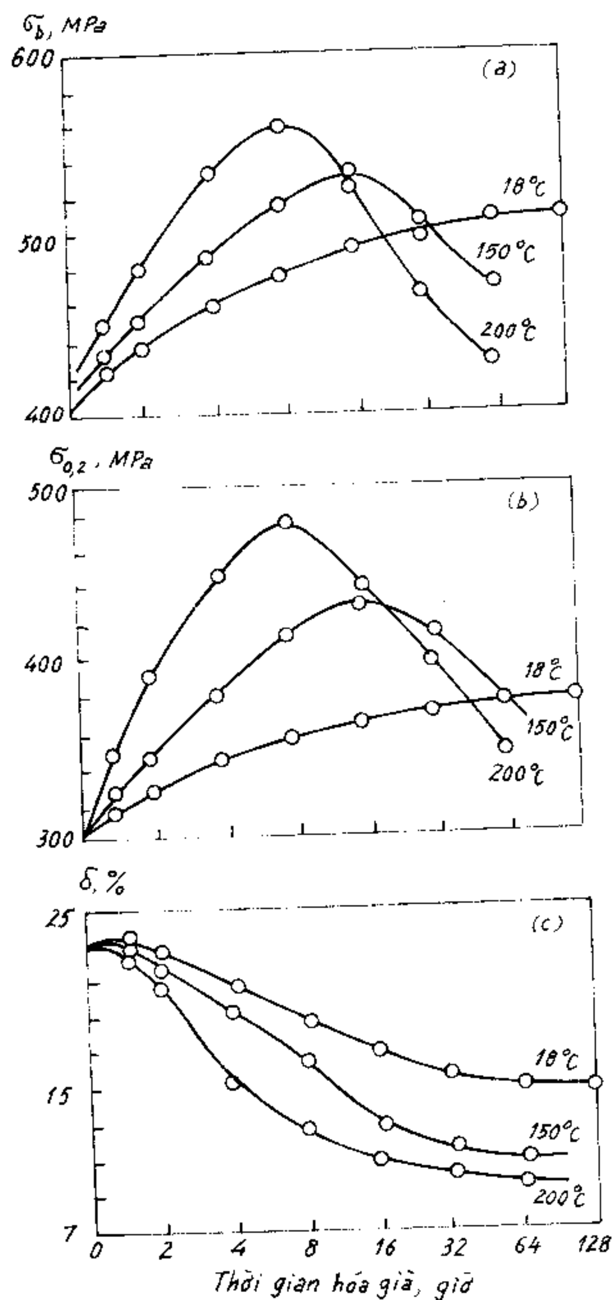
Hình 1.34. Đường cong biến dạng - ứng suất chảy thực của đơn tinh thể Al - 4%Cu với các pha tiết ra khác nhau (M. E. Fine, J. G. Pione, và A. Kelly).

Đối với mẫu có tổ chức gồm pha θ', giới hạn chảy ban đầu nhỏ hơn trường hợp tổ chức là pha θ" nhưng xu hướng hóa bền khi biến dạng tiếp theo lớn hơn. Sở dĩ giá trị giới hạn chảy ban đầu thấp là do khoảng cách giữa các phần tử pha θ' tăng lên so với pha θ".

Trường hợp lệch chuyển động bằng cách ôm vòng qua các phần tử tiết ra sẽ cần thiết một ứng suất đẩy lệch lúc đầu nhỏ, vì theo công thức (1.22), l có giá trị khá lớn.

Trong quá trình biến dạng, số vòng lệch xung quanh phần tử tiết ra tăng lên, khả năng hãm lệch do đó mạnh thêm, xu hướng hóa bền ngày càng lớn.

Khi tổ chức là pha θ ($CuAl_2$) tình hình cũng xảy ra tương tự. Lúc này khoảng cách giữa các phần tử pha θ ($CuAl_2$) lớn hơn nữa (≥ 1μm), do vậy giới hạn chảy ban đầu nhỏ nhất.



Hình 1.35. Ảnh hưởng của thời gian hóa già ở 18°C, 150°C và 200°C đến cơ tính của đura ⁿ¹′

Quy luật biến đổi các chỉ tiêu cơ tính (σ_b, $\sigma_{0,2}$, δ) liên quan chặt chẽ với qui luật biến đổi tổ chức từ VGP sang θ", θ' và θ ($CuAl_2$).

Đối với các hợp kim nhôm công nghiệp, do thành phần phức tạp, sự phụ thuộc của các chỉ tiêu cơ tính vào nhiệt độ hóa già rất khác nhau.

Trên hình 1.35 biểu diễn sự phụ thuộc độ bền của đura vào nhiệt độ và thời gian hóa già.

Từ giản đồ thấy rằng, ở vùng nhiệt độ âm, hóa già không xảy ra, hoặc xảy ra nhưng không đạt tới độ bền cực đại (ở -50^{0}C).

Khi hóa già ở 20^{0}C, độ bền cực đại đạt được cao nhất sau bảy ngày đêm. Tăng nhiệt độ hóa già, thời gian để độ bền đạt cực đại rút ngắn đi nhưng giá trị cực đại của độ bền đạt được giảm xuống.

e) Hóa già phân cấp

Hóa già tiến hành bằng cách giữ nhiệt không phải ở một nhiệt độ mà ở những nhiệt độ khác nhau gọi là hóa già phân cấp.

Trong kỹ thuật thường gặp hóa già hai cấp.

Thực tế, cấp một thường được tiến hành ở nhiệt độ thấp, sau đó tăng lên cấp hai ở nhiệt độ cao hơn.

Mục đích cơ bản của hóa già phân cấp là tạo ra tổ chức có mật độ phần tử tiết ra lớn và sự phân bố của chúng đồng đều.

Khi hóa già cấp một ở nhiệt độ thấp, do mức độ quá bão hòa dung dịch rắn lớn, số tâm mầm tiết ra sẽ rất nhiều. Nâng lên nhiệt độ hóa già cấp hai cao hơn, pha tiết ra có khả năng sinh mầm ký sinh không chỉ trên lệch, biên giới siêu hạt, khuyết tật xếp v.v... mà cả trên các VGP tạo ra trong giai đoạn hóa già cấp một ở nhiệt độ thấp. Như vậy tổ chức nhận được sẽ nhỏ mịn, phân tán hơn so với trường hợp chỉ hóa già một cấp ở nhiệt độ cao.

Hóa già cấp một có thể là hóa già tự nhiên và vì vậy đa số các trường hợp hóa già nhân tạo trong thực tế là hóa già hai cấp: cấp một xảy ra ngay sau khi tôi, chi tiết được giữ ở nhiệt độ thường (hóa già tự nhiên), cấp hai là hóa già nhân tạo.

Với hợp kim Al - Mg - Si chứa 1% Mg_2Si, sau khi hóa già cấp một ở nhiệt độ thường (hóa già tự nhiên), hóa già cấp hai ở nhiệt độ cao sẽ đạt hiệu quả kém hơn so với hóa già một cấp (trực tiếp ngay sau tôi) ở nhiệt độ cao. Nguyên nhân của điều này liên quan với hiện tượng giảm nồng độ xung quanh VGP sau khi hóa già cấp một.

Khi nung lên nhiệt độ hóa già cấp hai, độ quá bão hòa C_0/C_1 còn giảm xuống mạnh hơn vì C_1 tăng lên. Cùng với sự giảm mức độ quá bão hòa dung dịch rắn, kích thước tới hạn ổn định của pha tiết ra tăng lên. Do vậy tại nhiệt độ hóa già cấp hai, hầu hết VGP tan đi, chỉ còn lại một số ít có kích thước lớn hơn kích thước tới hạn trở thành tâm mầm, nên sản phẩm nhận được thô to. Trường hợp hóa già một cấp, tức là mẫu được nung lên nhiệt độ hóa già ngay sau khi tôi, ở thời điểm đầu của quá trình, dung dịch rắn có độ quá bão hòa lớn, số lượng mầm sinh ra nhiều, do đó pha β' nhận được nhỏ. Rõ ràng trường hợp này hóa già một cấp có lợi hơn hóa già phân cấp.

Đối với hợp kim hệ Al - Mg - Si, khi hàm lượng Mg_2Si xấp xỉ 1% thì ảnh hưởng có hại của hóa già tự nhiên cấp 1thể hiện rõ rệt. Nhưng với hàm lượng Mg_2Si nhỏ hơn, chẳng hạn bằng 0,8% thì hóa già tự nhiên cấp một lại gây ảnh hưởng tốt, làm tăng thêm độ bền khi hóa già cấp hai ở nhiệt độ cao.

Như vậy ảnh hưởng lợi hoặc hại của hóa già phân cấp phụ thuộc vào nhiệt độ các cấp hóa già và thành phần hợp kim.

Trong kỹ thuật, đối với các hợp kim đòi hỏi thời gian dài để giữ nhiệt khi hóa già và mức độ hóa bền phụ thuộc chủ yếu vào khối lượng pha tiết ra thì người ta dùng chế độ hóa già phân cấp với cấp một ở nhiệt độ cao, sau chuyển sang hóa già cấp hai ở nhiệt độ thấp hơn.

Ví dụ, đối với hợp kim Ni - Cr - Al - Ti, để tạo ra 15% pha γ' cần hóa già ở 700^0C trong thời gian vài trăm giờ. Trong khi đó hóa già phân cấp theo chế độ 850^0C - 2 giờ, 700^0C - 10 giờ, tổng cộng chỉ cần 12 giờ cũng đạt độ bền tương đương so với hóa già ở 700^0C kéo dài vài trăm giờ.

Biết rằng hóa già cấp 1 ở 850^0C sẽ tạo ra các vùng có kích thước khá lớn. Hóa già tiếp theo ở 700^0C quá trình phân hóa tiếp tục bằng cách lớn lên của các vùng đã tiết ra.

So với hóa già một cấp ở 700°C, kích thước các mầm tạo ra khi hóa già cấp một ở 850°C lớn hơn, nhưng nồng độ dung dịch rắn xung quanh lại thấp hơn.

Do vậy khi hóa già cấp hai ở nhiệt độ 700°C quá trình tích tụ lớn lên của các phần tử đã qua hóa già cấp một ở 850°C nhanh hơn nhiều so với hóa già một cấp ở 700°C.

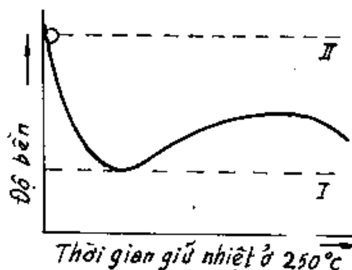
g) Hồi phục

Hồi phục là một dạng gia công nhiệt luyện hợp kim đã hóa già tự nhiên (tương đương hóa già vùng) nhằm mục đích khôi phục lại các tính chất ở trạng thái mới tôi.

Công nghệ hồi phục bao gồm :

Nung nhanh hợp kim đã hóa già tự nhiên lên một nhiệt độ nhất định nào đó phụ thuộc vào từng hợp kim (thường từ 230°C đến 270°C đối với hợp kim nhôm thông dụng), giữ một thời gian ngắn (chừng 30 đến 120 giây) và làm nguội thật nhanh (thường là trong nước).

Sơ đồ biến đổi độ bền khi gia công hồi phục biểu diễn trên hình 1.36.



Hình 1.36. Sự phụ thuộc giới hạn chảy và độ cứng của đura đã hóa già tự nhiên sau khi gia công hồi phục phụ thuộc vào thời gian giữ ở 250°C:

I- σ_s và HB của hợp kim mới tôi; II- σ_s và HB của hợp kim đã hóa già tự nhiên.

Từ hình vẽ thấy rằng : thời gian giữ hợp lý khi hồi phục là τ_1. Nếu giữ ngắn hơn hoặc dài hơn τ_1 hiệu quả hồi phục sẽ không hoàn toàn.

Có nhiều giả thiết đưa ra nhằm giải thích cơ chế hồi phục.

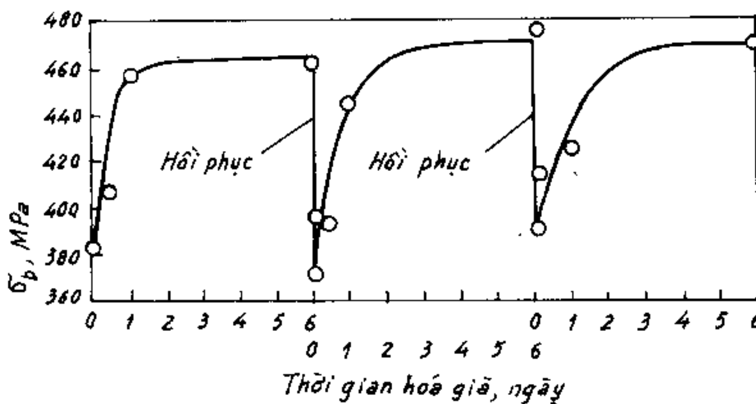
Một trong những giả thiết được công nhận rộng rãi dựa trên tính ổn định của VGP.

Biết rằng ứng với mỗi nhiệt độ, VGP có một kích thước tới hạn (R_{th}). Những VGP có kích thước $R > R_{th}$ sẽ ổn định, ngược lại sẽ không ổn định và tan vào α.

Như vậy khi hồi phục do nung nóng nhanh, hợp kim đã hóa già vùng lên khoảng 230^0C - 270^0C, kích thước của các VGP trở nên nhỏ hơn kích thước tới hạn, chúng bị hòa tan vào α. Kết quả nhận được tổ chức gần giống trạng thái mới tôi, do đó cơ tính cũng hồi phục trở về trạng thái chưa hóa già.

Gia công hồi phục được ứng dụng để biến dạng các chi tiết sau khi tôi bị hóa già tự nhiên. Trong thực tế hiệu quả hồi phục giảm dần vì một số VGP khi hồi phục chuyển thành các pha θ", hoặc θ' v.v...

Do vậy, cơ tính nhận được ở lần hồi phục sau bao giờ cũng cao hơn lần trước, hình 1. 37.



Hình 1.37. Sự biến đổi giới hạn bền của đura khi hóa già tự nhiên và gia công hồi phục nhắc lại (theo P.A.Petrov).

Công nghệ hồi phục đòi hỏi phải chính xác, hơn nữa nó chỉ áp dụng thuận lợi cho các chi tiết có kích thước nhỏ.

Những đặc điểm ấy phần nào hạn chế sự ứng dụng rộng rãi hồi phục trong công nghiệp.

1.1.6.4. Hóa bền tổ chức hợp kim nhôm

a) Khái niệm về hóa bền tổ chức

Để hiểu rõ cơ chế hóa bền tổ chức hợp kim nhôm, ta xét một hiện tượng sau:

Có hai thỏi hợp kim Д16 thành phần giống nhau, gia công nhiệt luyện hóa bền giống nhau nhưng chế độ ủ đồng đều hóa trước khi biến dạng khác nhau. Tổ chức của hai thỏi sau quá trình gia công như trên khác nhau: ở một thỏi tổ chức đã kết tinh lại hoàn toàn còn ở thỏi kia tổ chức chưa kết tinh lại. Cơ tính của hai thỏi khác nhau. Xem bảng 1.6.

Bảng 1.6. Cơ tính của hợp kim Д16 ứng với các trạng thái tổ chức khác nhau

Trạng thái tổ chức	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ%
Kết tinh lại	45,7	300	16
Chưa kết tinh lại	574	440	11

Rõ ràng độ bền của thỏi chưa kết tinh lại cao hơn nhiều.

Người ta gọi hiện tượng tăng độ bền các bán thành phẩm biến dạng đã gia công nhiệt luyện do tổ chức chưa kết tinh lại sau khi tôi là hóa bền tổ chức.

Hiện tượng hóa bền tổ chức có liên quan mật thiết với phương pháp gia công, thành phần hợp kim và nhiệt độ kết tinh lại của nó.

Hiệu quả hóa bền tổ chức rất lớn, có thể đạt tới 40%. Do vậy nó có ý nghĩa thực tiễn rất quan trọng.

Hiệu ứng hóa bền tổ chức rất phổ biến trong các sản phẩm được gia công tạo hình bằng phương pháp ép. Do vậy hiệu ứng này trong thực tế còn được gọi là "hiệu ứng ép".

b) Bản chất của hiệu ứng hóa bền tổ chức

Hiệu ứng hóa bền tổ chức phụ thuộc chặt chẽ vào nhiệt độ kết tinh lại. Thành phần hóa học, chế độ gia công biến dạng và nhiệt luyện ảnh hưởng rất mạnh đến nhiệt độ kết tinh lại. Trong nhiều trường hợp, nhiệt độ này tăng lên rất cao, cao hơn cả nhiệt độ tôi. Do vậy, sau khi nhiệt luyện hóa bền gồm tôi và hóa già, quá trình kết tinh lại vẫn chưa xảy ra. Mật độ lệch lớn trong tổ chức chưa kết tinh lại vừa trực tiếp nâng cao độ bền, vừa gián tiếp nâng cao hiệu quả hóa bền thông qua hóa già tiết pha phân tán. Trong các hợp kim nhôm, tổ chức chưa kết tinh lại thúc đẩy quá trình phân hóa dung dịch rắn quá bão hòa và phân bố các phần tử của pha tiết ra đồng đều hơn.

Hiệu quả hóa bền sau khi hóa già hợp kim Д16 với tổ chức chưa kết tinh lại và kết tinh lại khác nhau khá nhiều, (bảng 1.7).

Bảng 1.7. Hiệu quả hóa bền khi hóa già Д16 với các trạng thái tổ chức kết tinh lại và chưa kết tinh lại

Tổ chức	σ_b, MPa	σ_b, MPa	Hiệu quả hóa già
	Sau khi tôi	Tôi+hóa già tự nhiên	$\Delta\sigma$,MPa
Kết tinh lại	343	457	114
Chưa kết tinh lại	412	547	135

Để nhận được hiệu ứng hóa bền tổ chức đối với các hợp kim hóa bền bằng nhiệt luyện, có thể áp dụng các quy trình cơ - nhiệt luyện khác nhau. Vì yếu tố tiên quyết để tạo hiệu ứng hóa bền tổ chức là nhiệt độ kết tinh lại phải cao hơn nhiệt độ tôi. Cho nên, không ít công trình nghiên cứu đã dành mục tiêu cho vấn đề này. Người ta đã xác định rằng: những yếu tố gây ảnh hưởng tới nhiệt độ kết tinh lại của hợp kim nhôm gồm:

- Thành phần hóa học của hợp kim.
- Chế độ ủ đồng đều hóa sau khi đúc.
- Dạng gia công áp lực.

- Nhiệt độ và mức độ biến dạng.

- Chế độ nhiệt luyện cuối cùng.

• *Thành phần hợp kim*

Các nguyên tố hợp kim đều có tác dụng nâng cao nhiệt độ kết tinh lại của nhôm. Tuy nhiên nâng cao nhiệt độ kết tinh lại mạnh nhất là các nguyên tố kim loại chuyển tiếp: Mn, Cr, Zr, Ti, v.v...

Nhiệt độ kết tinh lại của các hợp kim nhôm không chứa kim loại chuyển tiếp, mặc dù đã được xử lý bằng các biện pháp gia công đặc biệt, cũng không thể nâng cao vượt quá nhiệt độ tôi thông thường (khoảng 430^{0}C - 540^{0}C). Chỉ khi kết hợp ảnh hưởng của kim loại chuyển tiếp với các quy trình gia công thích hợp, mới có thể tạo nên hiệu ứng tăng vọt nhiệt độ kết tinh lại của hợp kim nhôm. Như vậy sự có mặt của kim loại chuyển tiếp, với một hàm lượng hợp lý là điều kiện quan trọng để tạo ra hiệu ứng hóa bền tổ chức.

Cơ chế ảnh hưởng của kim loại chuyển tiếp đến nhiệt độ kết tinh lại có thể được giải thích như sau :

Độ hòa tan của kim loại chuyển tiếp trong nhôm không đáng kể, ngay cả khi ở nhiệt độ cao gần nhiệt độ chảy. Hệ số khuếch tán của chúng trong nhôm rất nhỏ, kể cả ở thể lỏng. Sau khi đúc dung dịch rắn α bị quá bão hòa các nguyên tố này. Lúc gia công nhiệt luyện hoặc gia công nóng, kim loại chuyển tiếp tiết ra ở dạng pha liên kim loại Al_6Mn, Al_7Cr, Al_3Zr, v.v... Các phần tử này, khi tồn tại ở dạng nhỏ mịn, phân tán có tác dụng cản lệch chuyển động, nhờ vậy nhiệt độ kết tinh lại sẽ nâng cao lên. Mật độ các phần tử càng lớn, kích thước của chúng càng nhỏ mịn, thì hiệu quả làm tăng nhiệt độ kết tinh lại càng cao.

• *Chế độ ủ đồng đều hóa*

Như đã phân tích ở trên, chế độ ủ đồng đều hóa ảnh hưởng rất nhiều đến nhiệt độ kết tinh lại. Điều quan trọng là phải chọn được chế độ ủ đồng đều hóa hợp lý nhằm tạo ra tổ chức với các phần tử chứa kim loại chuyển tiếp tiết ra nhỏ mịn, phân tán.

Ủ đồng đều hóa đóng vai trò quan trọng đối với quá trình hóa bền tổ chức của các hợp kim nhôm có chứa kim loại chuyển tiếp.

- *Ảnh hưởng của dạng gia công biến dạng*

Ảnh hưởng của loại gia công biến dạng phụ thuộc vào năng lượng đàn hồi còn dư lại trong chi tiết.

Năng lượng này càng lớn, nhiệt độ kết tinh lại càng thấp. Trong các dạng gia công áp lực, ép là hình thức gia công để lại năng lượng dư trong phôi nhỏ nhất, do vậy kết tinh lại sẽ xảy ra ở nhiệt độ cao nhất.

Nhiệt luyện hoá bền kết thúc không gây ảnh hưởng tới nhiệt độ kết tinh lại. Tuy nhiên nhiệt độ tôi có ảnh hưởng tới mức độ kết tinh lại. Nếu nhiệt độ tôi càng thấp, xác suất xảy ra hóa bền tổ chức càng cao.

1.1.6.5. Ký hiệu chế độ nhiệt luyện hợp kim nhôm

Bảng 1.8. Ký hiệu nhiệt luyện hợp kim nhôm

N°	Ký hiệu	Ý nghĩa
		Hợp kim nhôm biến dạng
1	M	Ủ mềm
2	T	Tôi và hóa già tự nhiên
3	T1	Tôi và hóa già nhân tạo
4	H	Biến cứng
5	П	Biến cứng một nửa (không hoàn toàn)
6	H1	Biến cứng mạnh
7	TH	Tôi, hóa già tư nhiên và biến cứng
8	T1H	Tôi, biến cứng và hóa già nhân tạo
9	T1H1	Tôi, biến cứng 20% hóa già nhân tạo
		Hợp kim nhôm đúc
10	T1	Hóa già tự nhiên sau đúc
12	T2	Ủ
13	T3	Hóa già nhân tạo sau đúc
14	T4	Tôi
15	T5	Tôi và hóa già một phần
16	T6	Tôi và hóa già hóa bền cực đại
17	T7	Tôi và hóa già ổn định
18	T8	Tôi và hóa già làm mềm (quá hóa già)

Để chỉ rõ trạng thái gia công, bên cạnh ký hiệu hợp kim, tiêu chuẩn nhà nước Liên bang Nga quy định ghi cả ký hiệu nhiệt luyện. Trong bảng 1.8 trình bày ký hiệu gia công nhiệt luyện và ý nghĩa của chúng đối với hợp kim nhôm biến dạng và hợp kim nhôm đúc.

1.2. CÁC HỢP KIM NHÔM CÔNG NGHIỆP

1.2.1. Phân loại hợp kim nhôm

Nhôm ứng dụng trong kỹ thuật ở cả hai dạng: nhôm sạch kỹ thuật và hợp kim nhôm.

Các nguyên tố thông dụng nhất để hợp kim hóa nhôm là: Cu, Mg, Mn, Zn, Si và Li. Ngoài 6 nguyên tố chính này, còn có các nguyên tố phụ với hàm lượng khá nhỏ, nhằm phát huy thêm ảnh hưởng tốt hoặc trung hoà tác dụng xấu của nguyên tố hợp kim chính. Số lượng các loại hợp kim nhôm ứng dụng trong kỹ thuật ngày càng tăng.

Việc phân loại hợp kim nhôm được tiến hành theo một số phương pháp sau đây:

1.2.1.1 Phân loại theo phương pháp chế tạo bán thành phẩm

Theo cách này, người ta chia hợp kim nhôm thành hai loại: hợp kim nhôm đúc và hợp kim nhôm biến dạng.

Hợp kim nhôm đúc dùng chế tạo các chi tiết bằng phương pháp đúc.

Hợp kim nhôm biến dạng, có độ dẻo cao, dùng để chế tạo các chi tiết bằng phương pháp biến dạng.

1.2.1.2. Phân loại theo khả năng hóa bền khi nhiệt luyện

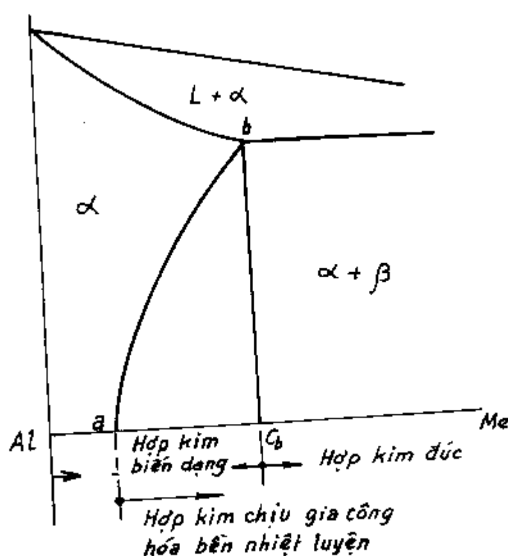
Theo cách này, hợp kim nhôm được phân thành hợp kim nhôm hóa bền được bằng gia công nhiệt luyện và hợp kim không hóa bền khi nhiệt luyện.

Theo giản đồ pha, các hợp kim nhôm biến dạng có thành phần phía trái điểm b, hình 1.38.

Các hợp kim phía phải điểm b, trong thành phần tổ chức có cùng tinh, độ dẻo kém, nhưng tính đúc tốt, do vậy thuộc nhóm hợp kim nhôm đúc.

Những hợp kim bên trái điểm a không thể hóa bền được bằng nhiệt luyện.

Trái lại, những hợp kim bên phải a sẽ hóa bền khi được tôi để tạo ra dung dịch rắn quá bão hòa và hoá già tiết pha phân tán biến cứng tiếp theo.



Hình 1.38. Sơ đồ phân loại hợp kim nhôm.

1.2.1.3. Phân loại theo thành phần nguyên tố hợp kim cơ bản

Cách phân loại này căn cứ vào các nguyên tố hợp kim chính, quyết định các tính chất hoá - lý cơ bản của hệ hợp kim.

Như vậy tất cả các hợp kim nhôm công nghiệp được phân thành các hệ, dưới đây là một số hệ cơ bản:

Al - Mn; Al - Mg; Al - Cu; Al - Si; Al - Cu-Mg;

Al -Mg - Si; Al - Zn - Mg; Al - Cu - Li; Al - Si - Zn;

Al - Si - Cu; Al - Cu - Mg - Si; Al - Zn - Mg - Cu.

Các hợp kim nhôm thông dụng nhất thường chứa Cu, Mg và Si. Sản lượng các hợp kim này chiếm tới 80% tổng sản lượng các hợp kim nhôm biến dạng.

1.2.1.4. Phương pháp ký hiệu nhôm và hợp kim nhôm

Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 1659-75 quy định hợp kim nhôm được ký hiệu như sau: Bắt đầu bằng Al, tiếp theo lần lượt các ký hiệu nguyên tố hợp kim cùng hàm lượng % (khối lượng) của chúng; nếu là hợp kim đúc, ở cuối ký hiệu có chữ Đ. Ví dụ AlCu4Mg là hợp kim nhôm chứa xấp xỉ 4%Cu, xấp xỉ 1%Mg. Nhôm sạch được ký hiệu bằng Al với hàm lượng % của nó. Ví dụ Al99: nhôm sạch chứa 99% nhôm; Al 99,5: nhôm sạch chứa 99,5% nhôm.

Theo tiêu chuẩn của Hội Nhôm (Aluminium association viết tắt là AA), nhôm và hợp kim của nó được ký hiệu theo hệ thống số, như trong bảng 1.9.

Bảng 1.9. Ký hiệu hợp kim nhôm theo AA

TT	Hợp kim nhôm biến dạng	TT	Hợp kim nhôm đúc
1	1xxx: nhôm sạch (Al ≥ 99%)	1	1xx.x: nhôm lanh gô sạch
2	2xxx: Al - Cu, Al - Cu - Mg	2	2xx.x: Al - Cu
3	3xxx: Al - Mn	3	3xx.x: Al - Si - Mg, Al - Si - Cu
4	4xxx: Al - Si	4	4xx.x: Al - Si
5	5xxx: Al - Mg	5	5xx.x: Al - Mg
6	6xxx: Al - Mg - Si	6	6xx.x: Không có
7	7xxx: Al - Zn - Mg; Al - Zn - Mg - Cu	7	7xx.x: Al - Zn
8	8xxx: Al với các nguyên tố khác	8	8xx.x: Al - Sn
	xxx: 3 số này được tra theo bảng tiêu chuẩn		Ý nghĩa 3 số xx.x tra theo tiêu chuẩn

Để ký hiệu trạng thái gia công, dùng hệ thống ký hiệu sau:

F: trạng thái phôi thô;

O: ủ và kết tinh lại;

H: hóa bền bằng biến dạng nguội;

T1: biến dạng nóng, tôi hóa già tự nhiên;

T3: tôi, biến dạng nguội, hóa già tự nhiên;

T4: tôi, hóa già tự nhiên;

T5: biến dạng nóng, tôi, hóa già nhân tạo;

T6: tôi, hóa già nhân tạo;

T7: tôi, quá hóa già;

T8: tôi, biến dạng nguội, hóa già nhân tạo;

T9: tôi, hóa già nhân tạo, biến dạng nguội.

Theo tiêu chuẩn nhà nước Liên bang Nga, nhôm và hợp kim nhôm được ký hiệu bằng chữ hoặc hệ thống hỗn hợp gồm chữ và các con số.

Chẳng hạn hợp kim Al với Mn được ký hiệu là AMц.

Các hợp kim đura được ký hiệu bằng chữ Д và các chỉ số kèm theo. Ví dụ Д1, Д16, v.v...

Các chỉ số ở đây không có ý nghĩa gì cụ thể.

Những hợp kim Al với Mg được ký hiệu bằng chữ AMг kèm theo chỉ số. Ví dụ AMг1, AMг2 , AMг3 v.v...

Chỉ số kèm theo chữ trong trường hợp này biểu diễn hàm lượng trung bình của Mg.

Rõ ràng ký hiệu theo phương pháp này không có quy luật chặt chẽ, do vậy gây khó khăn cho việc thống kê một cách hệ thống các hợp kim nhôm theo những đặc điểm giống nhau.

Hiện nay một phương án ký hiệu hợp kim nhôm bằng tập hợp 4 số đang dần được đưa vào sử dụng. Ý nghĩa ký hiệu hệ 4 chữ số như sau:

- Số thứ nhất là số 1, chỉ số cơ sở của hợp kim nhôm.
- Số thứ 2 chỉ ra nguyên tố hoặc nhóm nguyên tố hợp kim chủ yếu.

Quy định như sau:

- là 0, có nghĩa đó là nhôm sạch kỹ thuật.

Bảng 1.10. Ký hiệu một số hợp kim nhôm biến dạng ở một số nước khác nhau (*)

Liên bang Nga		Ý	Mỹ	Canada	Pháp	Tây Đức	Anh	Thuỵ Sĩ	Thuỵ Điển	Bỉ
Cũ	Mới									
A0	1009	P.Al99,0	100	990	A4	A199	1C	Al99,0	Al 99	Al 99
A5	1059	P.Al P. 99,5	1050	995	A5	A199,5	1B	VSM10845	Al 99,5	Al 99,5
A7	1079	P.Al P. 99,7	1070	9970	-	A199,7	2L48	Al99,8	Al 99,7	-
A8	1089	P.Al P. 99,8	1080	9980	A8	A199,8	1A	Al99,8	-	Al 99-8
A99	1099	P.AR99,9	1099	9999	A99	A199,98	1	HU I99,99	-	Al 99-9
AMЦ	1400	P.AlMn 1,2	3003	MC10	AM1	AlMn	N3	Al-Mn	Al-Mn	Al-Mn
AMГ2	1520	P.AlMg 2,5	5052	GR20	AG3	AlMg3	N4	-	Al-Mg	Al-Mg 3
AMГ3	1530	P.AlMg 3,5	5054	GR40	-	-	N5	Al-3Mg	Al-Mg 3,5	-
AMГ4	1540	P.AlMg 4,4	5083	GM41	AG-41	-	N8	Al-4Mg	-	Al-Mg 4
AMГ5	1550	P.AlMg 5	5056	GM50R	AG 5	AlMn5	N6	Al-5Mg	Al-Mg 5	Al-Mg 5
AД33	1330	P.AlSi0.4Mg	6063	GS 10	A-GS	E AlMgSi	H9	Al Mg Si	Al Mg Si	AlMg1 Si1
AД35	1350	P.AG5C	6051	SG 11R	-	AlMgSi	H30	Al Si Mg	Al Si Mg	Al Si Mg
AK8	1380	P.AlCu4,4	2014	CS41N	A.U4SG	-	H	Al4Cu1Mg	AlCuMgSi	AlCu4MgSi
Д16	1160	P.AlCu4.4MgMn	2024	CG42	AU4G1	AlCuMg	H15	-		AlCu4Mg1

* Metallurgy of aluminium alloys. Marc Valancker.

- là 1, có nghĩa hợp kim nhôm chứa các nguyên tố chính là Cu và Mg (có thể cho thêm Fe, Ni v.v...).
- là 3, có nghĩa nguyên tố hợp kim chính là Si hoặc nhóm các nguyên tố Si, Mg; Si, Mg, Cu.
- là 4, có nghĩa hợp kim nhôm được hợp kim hóa bằng các nguyên tố có độ hòa tan trong α nhỏ như Mn, Cr, Be, v.v...
- là 5, có nghĩa nguyên tố hợp kim chính là Mg.
- là 6, có nghĩa nguyên tố hợp kim chính là Zn, Mg hoặc Zn, Mg, Cu.

- Hai số cuối cùng chỉ thứ tự của hợp kim.

Riêng chữ số chót, ngoài ý nghĩa chỉ thứ tự, nó còn cho biết đó là hợp kim nhôm biến dạng hay hợp kim nhôm đúc.

Nếu số này là số 0 hoặc các số lẻ thì đó là hợp kim nhôm biến dạng, còn với các hợp kim nhôm đúc sẽ là số chẵn.

Để tiện so sánh, trong bảng 1.10 trình bày một số hợp kim nhôm tương đương với ký hiệu của các nước khác nhau.

1.2.2. Nhôm kỹ thuật

Phụ thuộc vào lượng tạp chất, nhôm kỹ thuật được chia thành ba loại:

- Nhôm có độ sạch đặc biệt.
- Nhôm có độ sạch cao.
- Nhôm có độ sạch kỹ thuật.

Ký hiệu và thành phần nhôm kỹ thuật nêu trong bảng 1.11.

Từ nhôm kỹ thuật, người ta sản xuất ra các tấm, dây dẫn và thỏi.

1.2.2.1. Phương pháp sản xuất nhôm sạch kỹ thuật

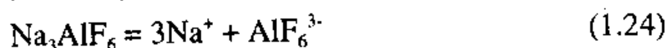
Nhôm sạch kỹ thuật 99,8 ÷ 99,0% được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp điện phân. Thực chất của phương pháp này là điện phân dung dịch oxyt nhôm trong cryolit (Na_3AlF_6) nóng chảy.

Bảng 1.11.Thành phần và ký hiệu hợp kim nhôm kỹ thuật dạng thỏi

Ký hiệu	Thành phần hóa học							Ký hiệu màu	Ghi chú
	Al	Tạp chất,%							
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Tổng cộng		
A 999	99,999	-	-	-	-	-	0,001		Nhôm có độ sạch đặc biệt
A 995	99,995	0,0015	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,005	Một dải xanh dọc và một dải xanh ngang	Nhôm có độ sạch cao
A 99	99,99	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	Hai dải xanh dọc và một dải xanh ngang	Nhôm có độ sạch cao
A 97	99,97	0,015	0,015	0,005	0,004	0,002	0,003	Ba dải xanh dọc và một dải xanh ngang	Nhôm có độ sạch cao
A 95	99,95	0,030	0,030	0,010	0,005	0,002	0,05	Bốn dải xanh dọc và một dải xanh ngang	Nhôm có độ sạch cao
A85	99,85	0,08	0,06	0,01	0,02	0,01	0,15	Một vạch xanh thẫm	Nhôm sạch kỹ thuật
A8	99,80	0,12	0,10	0,01	0,04	0,02	0,20	Hai vạch xanh thẫm	Nhôm sạch kỹ thuật
A7	99,70	0,16	0,16	0,01	0,05	0,02	0,20	Một vạch trắng	Nhôm sạch kỹ thuật
A6	99,60	0,25	0,20	0,01	0,06	0,03	0,40	Hai vạch trắng	Nhôm sạch kỹ thuật
A5	99,50	0,30	0,30	0,02	0,06	0,03	0,50	Một vạch đỏ	Nhôm sạch kỹ thuật
A0	99,00	0,50	0,50	0,02	0,08	0,03	1,00	Hai vạch đỏ	Nhôm sạch kỹ thuật
A	99,00	0,80	0,50	0,03	0,08	0,03	1,00	Hai vạch vàng	Nhôm sạch kỹ thuật
A E	99,50	0,35	0,12	0,02	0,05	0,01	0,50	Một vạch vàng	Nhôm sạch kỹ thuật

Quá trình điện phân xảy ra như sau:

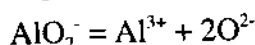
- Trong dung dịch điện phân :



$$Na_3AlF_6 = 3Na^+ + AlF_6^{3-} \quad (1.24)$$



$$Al_2O_3 = AlO_2^- + AlO^+$$



$$AlO_2^- = Al^{3+} + 2O^{2-}$$



$$AlO^+ = Al^{3+} + O^{2-} \quad (1.25)$$

- Trên catot :



$$AlO^+ + 3e = Al \quad (1.26)$$

- Trên anot :



$$O^{2-} - 2e = O_2 \quad (1.27)$$

Phản ứng cuối cùng xảy ra trên anot bằng graphit, do vậy ở đây giải phóng ra CO_2. Điều này gây ra hao mòn anot.

Nhôm nhận được khi điện phân gọi là nhôm thô, chứa nhiều tạp chất. Để loại bỏ tạp chất, người ta tiến hành thổi khí clo và luyện lại.

1.2.2.2. Chế tạo nhôm có độ sạch cao

Nhôm có độ sạch cao 99,995% ÷ 99,95% nhận được từ nhôm thô bằng phương pháp tinh luyện điện. Nội dung của tinh luyện điện là khử tạp chất bằng cách điện phân trong hệ thống ba lớp lỏng. Lớp dưới cùng là nhôm cần tinh luyện, nó còn được gọi là hợp kim anot. Thành phần của hợp kim anot gồm nhôm thô và một lượng đồng. Tỷ trọng của hợp kim anot là 3,5.

Lớp thứ hai là hỗn hợp các muối ở thể lỏng gồm 60% $BaCl_2$ + 40%AlF_3 + NaF. Đây là dung dịch điện phân có tỷ trọng 2,7.

Khi anot hòa tan, tất cả các kim loại có điện thế điện cực dương hơn nhôm bị giữ lại, chỉ có nhôm là tan ra theo phản ứng:



$$Al - 3e = Al^{3+} \quad (1.28)$$

Ion Al^{3+} chuyển vào lớp điện phân lỏng ở phía trên. Trên ranh giới của lớp này với catot xảy ra phản ứng hoàn nguyên:



$$Al^{3+} + 3e = Al \quad (1.29)$$

Lớp trên cùng là nhôm lỏng có mật độ 2,3g/cm^3.

1.2.2.3. Chế tạo nhôm sạch đặc biệt

Để nhận được nhôm sạch đặc biệt có hai phương pháp:

- Phương pháp luyện vùng.

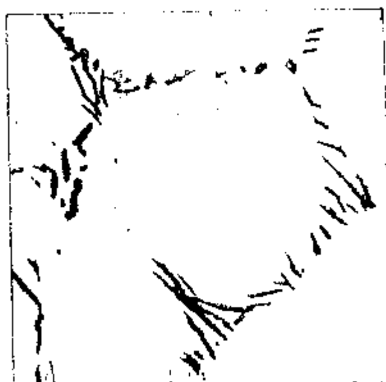
- Phương pháp chưng cất qua á halogen gồm: nung nóng nhôm sạch trong chân không cùng với khí AlF_3 đến 1000 ÷ 1050^{0}C. Ở nhiệt độ này, trong hệ thống tạo ra á halogen AlF. Dẫn sản phẩm AlF vào vùng có nhiệt độ 800^{0}C, lúc này xảy ra phản ứng phân ly tạo ra nhôm có độ sạch đặc biệt:



$$3AlF \xrightleftharpoons{800^0C} 2Al + AlF_3 \qquad (1.30)$$

1.2.2.4. Tạp chất trong nhôm

Tạp chất thường có trong nhôm là Fe và Si.



Ảnh 1.1. Tổ chức tế vi của nhôm có 0,5%Fe và 0,2%Si. Hợp chất $FeAl_3$ được tiết ra trên tinh giới hạt nhôm.

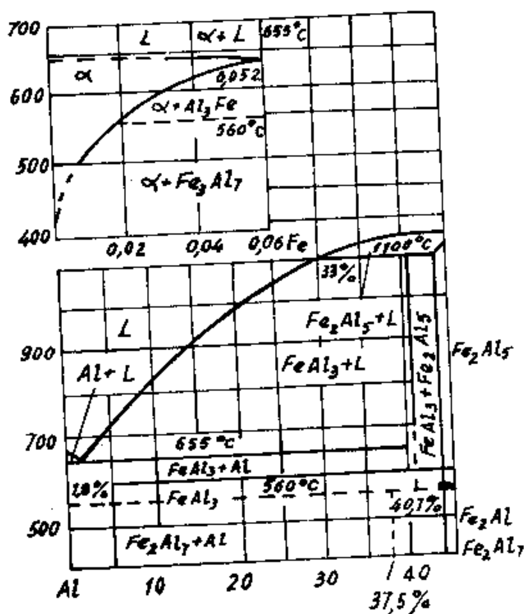
x 200.

a) Ảnh hưởng của sắt

Trên giản đồ Al - Fe (hình 1.39) chỉ ra rằng sắt hầu như không tan trong nhôm và tạo với nhôm hợp chất liên kim loại Al_3Fe. Với một hàm lượng sắt rất nhỏ đã có thể xuất hiện cùng tinh ($\alpha + Al_3Fe$). Hợp chất Al_3Fe giòn, kết tinh ở dạng hình kim (ảnh 1.1). Chính do đặc điểm này, sắt làm giảm độ dẻo của nhôm. Ngoài ra sắt còn gây ảnh hưởng xấu tới tính chống ăn mòn của nhôm.

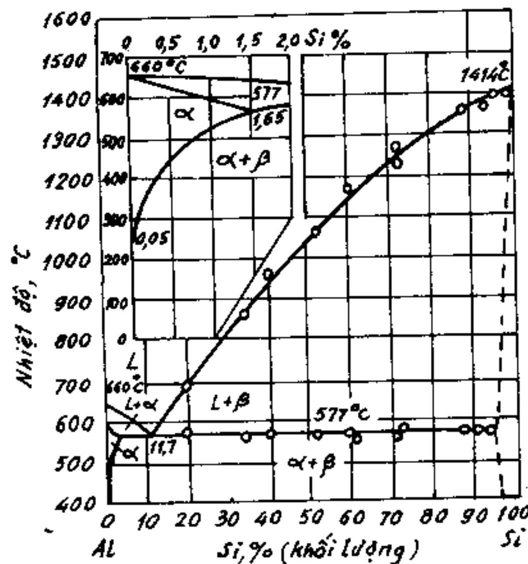
b) Ảnh hưởng của silic

Giữa nhôm và silic không tạo hợp chất hóa học (hình 1.40). Độ hòa tan của Silic trong nhôm khá nhỏ. Pha silic giòn có độ cứng tương đối cao: $HB_{Si} = 106$.



Hình 1.39. Giản đồ pha Al – Fe.

Khi tan trong nhôm, silic làm tăng bền và giảm độ dẻo. Hiệu ứng hóa bền và gây giòn của silic trong nhôm không mạnh lắm. Khi hàm lượng silic đạt tới 10 ÷ 12%, độ dẻo của hợp kim vẫn giữ được giá trị đáng kể.



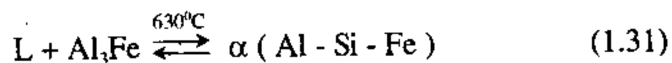
Hình 1.40. Giản đồ pha Al – Si.

c) Ảnh hưởng đồng thời của silic và sắt

Thực tế Fe và Si thường tồn tại đồng thời trong nhôm. Trong hệ Al - Fe - Si có thể hình thành các pha chứa 3 cấu tử là:

α (Al - Si - Fe) và β (Al - Si - Fe).

Pha α (Al - Si - Fe) có thể trực tiếp tiết ra từ pha lỏng (trường hợp nồng độ Fe, Si lớn) hoặc sinh ra do phản ứng bao tinh:



$$L + Al_3Fe \overset{630^0C}{\rightleftarrows} \alpha\ (Al - Si - Fe) \qquad (1.31)$$

Pha này có kiểu mạng chính phương, thông số mạng a = b = 0,6nm; c = 0,946nm.

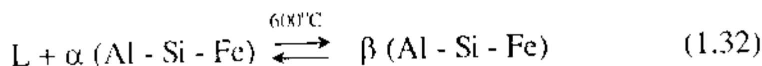
Xem tổ chức tế vi thấy α (Al - Si - Fe) thường tồn tại ở dạng xương cá (ảnh 1.2).



Ảnh 1.2. Tổ chức của nhôm có 0,5%Si và 0,3%Fe. Trên tinh giới hạt có cùng tinh xương cá Al + α.

x 200

Pha β (Al - Si - Fe) có thể tạo ra do phản ứng sau:



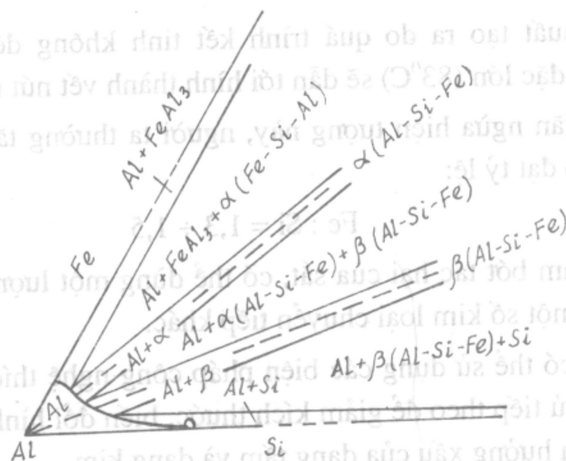
$$L + \alpha\,(Al - Si - Fe) \xrightleftharpoons{600^\circ C} \beta\,(Al - Si - Fe) \qquad (1.32)$$

hoặc tiết ra trực tiếp từ pha lỏng.

Tinh thể của β (Al - Si - Fe) thuộc loại chính phương với thông số mạng a = b = 0,6nm, c = 4,34nm. Khi kết tinh pha β (Al - Si - Fe) có dạng tấm hoặc dạng kim.

Các pha chứa sắt này rất ổn định và không tan vào dung dịch rắn α. Về tính chất, chúng có độ giòn lớn và điện thế điện cực chênh lệch nhiều so với pha nền α. Do vậy α (Al - Si - Fe) và β (Al - Si - Fe) làm giảm cơ tính,

đặc biệt là độ dẻo, đồng thời chúng làm giảm tính ổn định chống ăn mòn của nhôm.



Hình 1.41. Sơ đồ thành phần pha các hợp kim hệ Al - Fe - Si (theo Boschvar).

Theo giản đồ pha hình 1.41, ta thấy trong hệ thống 3 cấu tử có thể có các tổ hợp pha sau đây:

Al + Si + β (Al - Si - Fe); Al + α (Al - Si - Fe) + $FeAl_3$ và

Al + α (Al - Si - Fe) + β (Al - Si - Fe).

Các tổ hợp hai pha ít gặp vì vùng tồn tại của chúng thực tế rất hẹp.

Thông thường tạp chất sắt rất nhỏ, vì vậy một trong hai tổ hợp sau đây thường gặp trong nhôm kỹ thuật:

Al + Si + β (Al - Si - Fe) và Al + α (Al - Si - Fe) + β (Al - Si - Fe)

Tổ hợp thứ nhất Al + Si + β (Al - Si - Fe) xuất hiện khi hàm lượng Si khá lớn so với Fe.

Lượng Si càng nhiều, khả năng gây phế phẩm khi đúc và hàn nhôm càng lớn.

Hiện tượng này có nguyên nhân từ sự nứt nóng. Biết rằng khi tăng Si, sẽ làm xuất hiện tổ chức cùng tinh (Al + Si), nóng chảy ở nhiệt độ thấp, 577^0C. Như vậy khi đúc hoặc hàn sẽ tồn tại khoảng nhiệt độ kết tinh khá lớn $\Delta T = 660^0 - 577^0 = 83^0C$.

Ứng suất tạo ra do quá trình kết tinh không đều, tác dụng trong khoảng đông đặc lớn (83^0C) sẽ dẫn tới hình thành vết nứt nóng.

Để ngăn ngừa hiện tượng này, người ta thường tăng lượng Fe trong nhôm sao cho đạt tỷ lệ:

$$Fe : Si = 1,3 \div 1,5 \qquad (1.33)$$

Để giảm bớt tác hại của sắt, có thể dùng một lượng nhỏ các nguyên tố Mn, Cr và một số kim loại chuyển tiếp khác.

Cũng có thể sử dụng các biện pháp công nghệ thích hợp, chẳng hạn biến dạng với ủ tiếp theo để giảm kích thước, biến đổi hình thể các pha chứa Fe, khử bỏ ảnh hưởng xấu của dạng tấm và dạng kim.

Nâng cao nhiệt độ rót khuôn khi đúc cũng góp phần làm giảm tác hại của các tạp chất Fe, Si vì nó tạo ra các pha α (Al - Si - Fe); β (Al - Si - Fe) nhỏ mịn, phân tán.

d) Ảnh hưởng của mangan

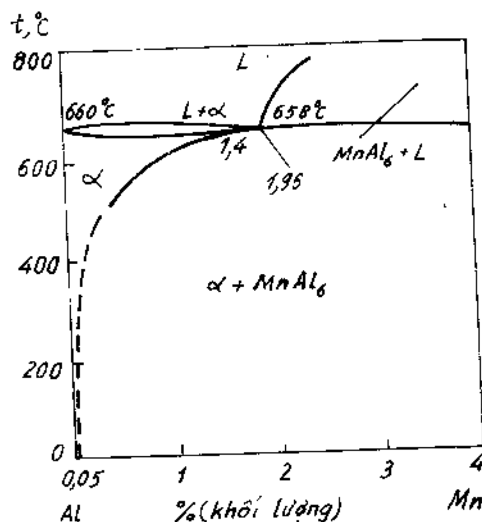
Tạp chất Mn gây xu hướng tạo hạt lớn ở tấm nhôm. Nguyên nhân tạo ra hạt lớn bắt nguồn từ hiện tượng thiên tích nhánh cây. Do Mn phân bố không đều trong hạt dẫn tới hậu quả là biến dạng sẽ không đều trong chi tiết. Khi ủ, ở những vùng có mức biến dạng gần mức biến dạng tới hạn, sẽ xuất hiện các hạt với kích thước lớn bất thường.

Để ngăn ngừa tác hại này, người ta dùng Ti với hàm lượng nhỏ hoặc ủ đồng đều hóa nhôm sau đúc với chế độ tối ưu.

1.2.3. Hợp kim nhôm biến dạng không hóa bền bằng gia công nhiệt luyện

1.2.3.1. Hợp kim hệ Al - Mn

Nhôm và Mn tương tác với nhau theo giản đồ pha có dạng cùng tinh, hình 1.42.



Hình 1.42. Giản đồ pha hệ Al – Mn.

Điểm cùng tinh ứng với nồng độ 1,95%Mn. Hợp chất hóa học giàu nhôm nhất là Al_6Mn. Chặng kết tinh của dung dịch rắn α rất nhỏ, khoảng từ 0,5 ÷ 1^{0}C. Đặc điểm này quyết định tính chảy lỏng cao của hợp kim, đồng thời cũng là nguyên nhân gây thiên tích khá mạnh khi kết tinh. Độ hòa tan của Mn trong Al giảm nhanh trong khoảng nhiệt độ từ 550 ÷ 450^{0}C. Hệ số khuếch tán của Mn trong Al rất nhỏ. Vì vậy xu hướng tạo thành dung dịch rắn quá bão hòa Mn trong Al khá lớn. Thành phần Mn trong hợp kim nhôm thường dao động trong khoảng từ 1 ÷ 1,6%. Tổ chức hợp kim sau đúc thể hiện trên ảnh 1.3.

Tạp chất thường có là Fe và Si.

Cả Fe và Si đều có ảnh hưởng mạnh đến độ hòa tan của Mn trong α.

Chẳng hạn nhôm sạch hòa tan được 0,4%Mn ở 500^{0}C. Khi có 0,1%Fe và 0,65%Si, lượng hòa tan của Mn trong α giảm xuống chỉ còn 0,05%.



Ảnh 1.3. Tổ chức tế vi của hợp kim AMЦ ở trạng thái đúc (1,3%Mn, 0,3%Si còn lại là Al). Trên nền sáng của dung dịch rắn α thấy rõ pha $MnAl_6$ màu tối.

x 320

Fe có thể hòa tan trong pha Al_6Mn. Pha $Al_6(Fe, Mn)$ thường kết tinh ở dạng tấm, thô to. Điều đó làm xấu tính đúc, giảm cơ tính và khả năng gia công áp lực của hợp kim.

Bỏ thêm Si với lượng thích hợp sẽ làm xuất hiện tổ chức Al_6Mn + Si + T. Pha T chứa 3 nguyên tố tương ứng với công thức hoá học $Al_{10}Mn_3Si$, tồn tại trong thỏi đúc ở dạng xương cá. Với lượng Fe lớn, trong tổ chức hợp kim hệ Al - Mn có thể có pha α(Al,Fe,Si) và pha AlMnFeSi.

Hiệu ứng hoá bền do nhiệt luyện của hợp kim Al - Mn rất nhỏ. Vì thế người ta coi nó là hợp kim không hóa bền bằng nhiệt luyện.

Để hóa bền, có thể dùng phương pháp cán nguội. Thành phần, ký hiệu một số hợp kim Al - Mn cho trong bảng 1.12.

Bảng 1.12. Thành phần và tính chất của các hợp kim hệ Al – Mn

Ký hiệu hợp kim	Thành phần hóa học			Cơ tính			
	Mn	Fe: Si	Mg	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	HB
AMц M	1,0 - 1,6	0,7 : 0,6	-	130	50	23	10
AMц П	-	- : -	-	160	130	30	40
AMц 2	0,9 - 1,4	0,7 : 0,7	0,8 - 1,4				

Chữ M trong ký hiệu có nghĩa là sau khi biến dạng, hợp kim đã được ủ kết tinh lại hoàn toàn, còn chữ П biểu thị hợp kim bị biến cứng một phần.

Khi ủ hoàn toàn, trong hợp kim hệ Al - Mn dễ tạo thành hạt to, không đều. Để khắc phục hiện tượng này người ta bỏ thêm một lượng Ti.

Khi kết tinh, Mn và Ti phân bố hoàn toàn ngược nhau theo chiều từ tâm ra biên giới hạt. Sự phân bố ngược nhau của 2 nguyên tố kim loại chuyển tiếp này theo thiết diện hạt đã làm cho biến dạng và kết tinh lại xảy ra đồng đều. Điều đó khắc phục các khuyết tật về tổ chức sau khi kết tinh lại.

1.2.3.2. Hợp kim hệ Al - Mg

Nhôm tương tác với Mg theo giản đồ pha dạng cùng tinh, hình 1.43.

Điểm cùng tinh có thành phần 33%Mg.

Độ hòa tan của Mg tại nhiệt độ cùng tinh bằng 17,4%. Hợp chất hóa học giàu nhôm nhất là β (Al_3Mg_2). Khi kết tinh không cân bằng, do làm

nguội nhanh, cùng tinh $\alpha + \beta$ (Al_3Mg_2) xuất hiện ngay ở những hợp kim có thành phần khoảng 5 ÷ 6%Mg (ảnh 1.4).

Khử bỏ tổ chức không cân bằng này, người ta dùng phương pháp ủ đồng đều hóa.



Ảnh 1.4. Tổ chức tế vi trạng thái đúc của hợp kim AMΓ6 (6%Mg, 0,4%Mn, còn lại là Al), trên nền sáng của dung dịch rắn α có thêm các pha $\beta(Mg_2Al_3)$, pha có Fe và Mn, pha Mg_2Si .

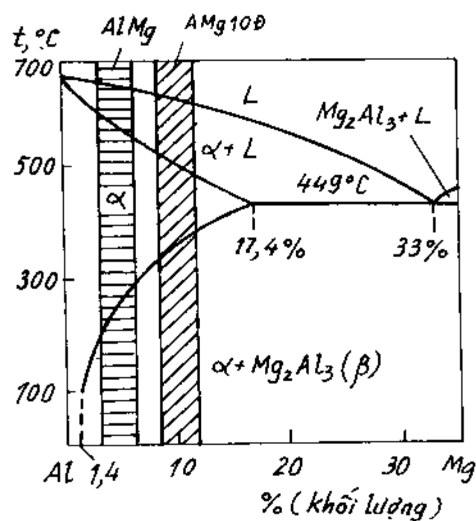
x 320

Nếu thành phần hợp kim có chứa cả Mg, Si và Fe, trong tổ chức của chúng có thể xuất hiện các pha Al_6Mn; Mg_2Si và pha phức tạp AlFeSiMn.

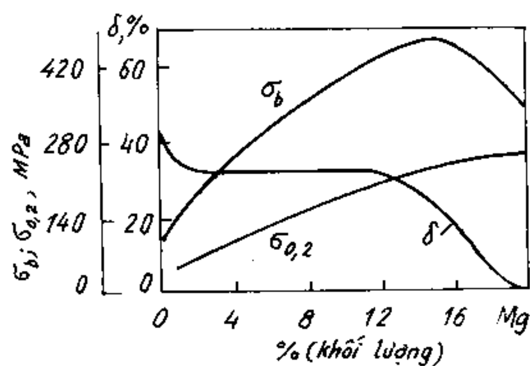
Mg có tác dụng hóa bền hợp kim khá mạnh. Khi tăng hàm lượng Mg độ bền tăng và đạt cực đại ứng với 16%Mg.

Độ dẻo giảm khi hàm lượng Mg tăng nhưng vẫn giữ được giá trị khá lớn ở vùng nồng độ 11 - 12%Mg, (hình 1.44).

Hiệu quả hóa bền do nhiệt luyện đạt được tương đối cao, khi lượng Mg lớn hơn 8%. Nhưng hàm lượng Mg cao sẽ làm hợp kim nhạy cảm với ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất và mất khả năng ứng dụng thực tế.



Hình 1.43. Giản đồ pha Al – Mg.



Hình 1.44. Ảnh hưởng của Mg đến cơ tính của nhôm.

Tổ chức của những hợp kim này đặc trưng bởi mạng pha β (Al_3Mg_2) bao quanh hạt α.

Trong kỹ thuật thường ứng dụng các hợp kim với lượng Mg nhỏ hơn 6%. Để nâng cao chất lượng của chúng, người ta hợp kim hóa thêm Mn, Ti, Cr, Zr ...

Mn, Cr làm tăng bền hợp kim. Chừng 0,3 ÷ 0,5%Mn hoặc 0,1 ÷ 0,2%Cr làm giới hạn bền tăng thêm 20 ÷ 25MPa. Các nguyên tố này tương tác với Al tạo ra pha Al_6Mn, Al_7Cr phân tán làm tăng nhiệt độ kết tinh lại, giảm kích thước hạt và gây hóa bền mạnh. Zr và Ti có tác dụng làm nhỏ hạt, cản trở sự tạo vết nứt khi hàn và cải thiện cơ tính mối hàn.

Ngoài ra, các nguyên tố này còn ngăn cản pha β (Al_3Mg_2) phân bố ở dạng mạng theo biên giới hạt α. Do vậy chúng nâng cao khả năng chống ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất.

Si với một lượng nhỏ có tác dụng tốt, cải thiện tính hàn.

Na là nguyên tố có hại. Do độ hòa tan trong nhôm vô cùng nhỏ, khi kết tinh Na tiết ra ở vùng giữa các nhánh cây, tạo thành lớp có nhiệt độ nóng chảy thấp, khoảng 96°C. Tổ chức này là nguyên nhân gây ra nứt nóng.

Fe và Cu là những tạp chất có hại. Đồng làm tăng bền hợp kim không đáng kể nhưng làm giảm mạnh khả năng chống ăn mòn .

Người ta quy định lượng Cu trong hợp kim nhôm với magie không vượt quá 0,05 ÷ 0,1%.

Zn với lượng nhỏ có tác dụng nâng cao giới hạn chảy và khả năng chống ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất. Thành phần của một số hợp kim Al - Mg thông dụng trình bày ở bảng 1.13.

Bảng 1.13. Thành phần hóa học của một số hợp kim hệ Al-Mg

Hợp kim	Thành phần		Tạp chất			
	Mg	Mn	Fe	Si	Cu	Zn
AMr1	0,5-1,8		0,05	0,05	0,01	-
AMr2	1,8-2,8	0,2-0,6	0,4	0,4	0,1	
AMr3	3,2-3,8	0,3-0,6	0,5	-	0,05	0,2
AMr5	4,8-5,5	0,3-0,6	0,5	-	0,05	0,2
AMr6	5,8-6,8	0,5-0,8	0,4	0,4	0,01	0,2

Ưu điểm của các hợp kim hệ Al - Mg là tổng hợp cơ tính tốt, độ bền đảm bảo, độ dẻo cao, tính ổn định chống ăn mòn và tính hàn cao. Ngoài ra các hợp kim hệ này còn có khả năng chống rung động tốt, giới hạn mỏi σ_{-1} khá lớn, xấp xỉ họ đura.

Một nhược điểm quan trọng của hệ hợp kim này là giới hạn chảy nhỏ. Để tăng giới hạn chảy, có thể một mặt dùng nguyên tố hợp kim và tăng hàm lượng Mg, mặt khác sử dụng biến cứng với mức độ biến dạng khoảng 20 - 30%.

1.2.4. Hợp kim nhôm biến dạng hóa bền bằng nhiệt luyện

1.2.4.1. Hợp kim hệ Al - Cu - Mg (đura)

a) Thành phần hóa học và ký hiệu

Đura là một trong những hợp kim được sản xuất và ứng dụng sớm nhất (1908).

Bảng 1.14. Thành phần hóa học các đura

Ký hiệu hợp kim	Thành phần hóa học				
	Cu	Mg	Mn	Ti	Zr
Д1	4,3	0,6	0,6	-	-
Д16	4,3	1,5	0,6	-	-
Д19	4,0	2,0	0,75	0,1	-
ВАД1	4,1	2,5	0,6	0,06	0,15(0,38)
ВД17	3,0	2,2	0,55	-	-
Д18	2,6	0,35	0,10	-	-
В65	4,2	0,25	0,40	-	-

Hiện nay các hợp kim hệ này được phân làm 4 loại :

- Loại đura cổ điển ký hiệu Д1.

- Loại đura độ bền cao ký hiệu Д16, hàm lượng Mg trong nhóm này lớn hơn trong nhóm cổ điển.

- Loại đura bền nóng tương đối cao ký hiệu Д19, ВАД1, ВД17. Đặc điểm thành phần của chúng là tỷ lệ Mg/Cu lớn hơn so với đura thông thường.

- Loại đura dẻo cao, trong nhóm này có Д18, B65. So với nhóm cổ điển, thành phần các nguyên tố chủ yếu trong nhóm này thấp hơn.

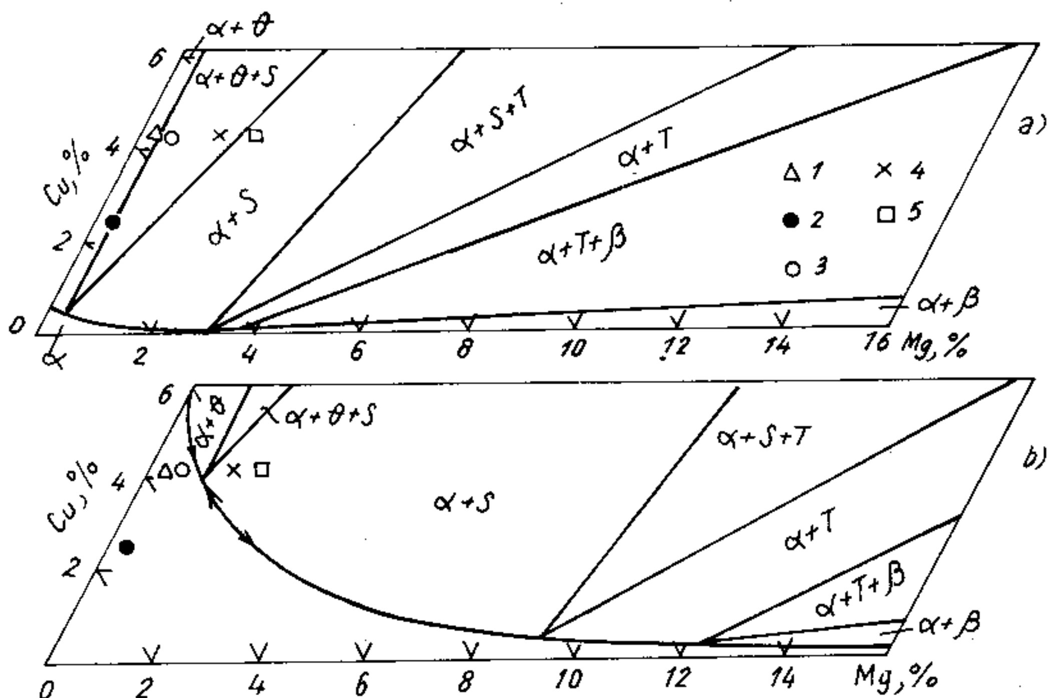
Trong bảng 1.14 trình bày thành phần hóa học các hợp kim đura.

Ngoài các nguyên tố cơ bản, trong đura bao giờ cũng chứa các tạp chất Fe và Si.

b) Tổ chức của đura

Thành phần hóa học của đura khá phức tạp, do vậy tổ chức của nó cũng không đơn giản.

Tuy nhiên, khi chỉ chú ý tới pha cơ bản quyết định tính chất của đura, người ta có thể nghiên cứu trên giản đồ pha 3 cấu tử Al - Cu - Mg.



Hình1.45. Góc Al của giản đồ pha 3 cấu tử hệ Al - Cu – Mg:
a- mặt cắt đẳng nhiệt ở 200°C; b- mặt cắt đẳng nhiệt ở 500°C;
1- B65; 2- Д18; 3- Д1; 4- Д16; 5- Д19.

Trên mặt cắt đẳng nhiệt ở 200^0C của giản đồ hệ Al - Cu - Mg (hình 1.45a), thấy rằng nằm trong khu vực $\alpha + \theta(CuAl_2)$ có hợp kim B65, trong khu vực $\alpha + \theta(CuAl_2) + S(Al_2CuMg)$ có Д1, Д16 và Д18 và trong khu vực α + S có Д19.

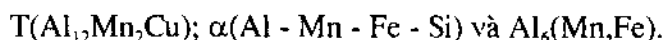
Từ giản đồ thấy rằng, khi tăng hàm lượng Mg và tỷ lệ Mg/Cu thành phần pha biến đổi theo xu hướng từ $\alpha + \theta$ (B65) đến $\alpha + \theta$ + S (Д16, BД17). Bằng cách nung lên nhiệt độ cao có thể chuyển tổ chức của hầu hết các hợp kim đura về dạng 1 pha hoặc gần 1 pha (hình 1. 45b).

Điều này có nghĩa là ở nhiệt độ cao khoảng 500^0C, các pha θ, $S(Al_2CuMg)$ hòa tan toàn phần hoặc gần toàn phần vào α. Khi hóa già, các pha này tiết ra gây biến cứng phân tán. Do vậy chúng là các pha hóa bền khi nhiệt luyện.

Cu, Mg là các nguyên tố hợp kim cơ bản tạo nên các pha $\theta(CuAl_2)$ và $S(Al_2CuMg)$, chính vì thế, chúng đóng vai trò chủ yếu, quyết định bản chất của hợp kim.

Đura thường được hợp kim hóa thêm Mn.

Phụ thuộc vào thành phần các nguyên tố khác, Mn có thể tồn tại ở các dạng pha sau đây:


$T(Al_{12}Mn_2Cu)$; α(Al - Mn - Fe - Si) và $Al_6(Mn,Fe)$.

Các pha α(Al - Mn - Fe - Si) và $Al_6(Mn,Fe)$ kết tinh ở dạng tấm thô to, làm xấu cơ tính của hợp kim. Nhưng nếu hàm lượng các tạp chất Fe, Si nhỏ, Mn chủ yếu tồn tại ở dạng pha $T(Al_{12}Mn_2Cu)$.

Pha này trong điều kiện gia công ủ đồng đều hóa hợp lý, sẽ phân bố phân tán, có tác dụng nâng cao nhiệt độ kết tinh lại của hợp kim, tạo điều kiện nhận được hiệu ứng hóa bền tổ chức.

Ngoài ra, sự phân bố phân tán của pha T sẽ góp phần nâng cao độ bền và cải thiện tính ổn định chống ăn mòn.

c) Ảnh hưởng của tạp chất

Ảnh hưởng của tạp chất Fe và Si phụ thuộc vào hàm lượng của chúng trong hợp kim.

Có thể xét một số trường hợp sau đây:

- Hàm lượng tạp chất Fe khá lớn (0,7%), hàm lượng Si nhỏ (nhỏ hơn 0,01%). Khi có tương quan thành phần tạp chất như trên, trong hợp kim có thể xuất hiện các pha $N(Al_7Cu_2Fe)$ và $Al_6(Mn,Fe)$. Các pha này không tan trong α, chiếm giữ một khối lượng Cu, làm giảm tỷ lệ các pha hoá bền như $\theta(CuAl_2)$ và $S(Al_2CuMg)$ trong hợp kim, dẫn tới hạ thấp hiệu quả hóa bền khi nhiệt luyện đura. Mặt khác các pha $N(Al_7Cu_2Fe)$ dạng kim và $Al_6(Fe,Mn)$ dạng tấm kết tinh rất thô to, ảnh hưởng xấu tới cơ tính.

Tạp chất Fe và Si với tương quan hàm lượng theo phương án này gây ảnh hưởng rất xấu đến cơ tính của đura.

- Hàm lượng Si lớn (0,7%) còn hàm lượng Fe nhỏ (nhỏ hơn 0,01%).

Trường hợp này, trong hợp kim sẽ tạo các pha Mg_2Si và $W(Al_xMg_5Cu_4Si_4)$. Đây là các pha có khả năng hòa tan vào dung dịch rắn α và khi nhiệt luyện bao gồm tôi và hóa già chúng có tác dụng hóa bền. Tuy nhiên hiệu quả hóa bền của chúng không đáng kể so với pha $\theta(CuAl_2)$ và $S(Al_2CuMg)$.

Như vậy Si trong trường hợp này có hai vì làm giảm hiệu quả hóa bền của nguyên tố cơ bản. Tuy nhiên so với Fe, tác hại của Si nhỏ hơn.

- Hàm lượng của Fe và Si nhỏ khoảng 0,1%, lúc này trong hợp kim có thể hình thành các pha α(Al - Fe - Si) và pha α(Al - Mn - Fe - Si).

Các pha này không tan vào α khi nung tôi, kết tinh ở dạng xương cá. Tuy vậy chúng không gây ảnh hưởng xấu đến hiệu quả hóa bền khi nhiệt luyện vì các pha α(Al - Fe - Si), α(Al - Mn - Fe - Si) không chứa các nguyên tố cơ bản.

Về mặt hình dạng và kích thước khi kết tinh, so với pha $N(Al_7Cu_2Fe)$ và $Al_6(Mn,Fe)$, các pha α(Al - Fe - Si) và α(Al - Mn - Fe - Si) ít tác hại hơn.

d) Đặc điểm của nhiệt luyện đura

Trước hết cần phải chú ý rằng, khi chọn chế độ nhiệt luyện, biết thành phần pha chưa đủ, cần phải biết cả thành phần tổ chức. Sau khi đúc, tổ chức của đura không cân bằng, (bảng 1.15).

Bảng 1.15. Tổ chức các đura ở trạng thái cân bằng và không cân bằng

Hợp kim	Pha	Thành phần tổ chức	
		Trạng thái cân bằng	Trạng thái đúc
B65	$\alpha + \theta$	$\alpha_1 + \theta_2$	$\alpha_1 + (\alpha+\theta) + \theta_2$
Д1	$\alpha + \theta + S$	$\alpha_1 + \theta_2 + S_2$	$\alpha_1 + (\alpha+\theta) + (\alpha+\theta+S)+\theta_2+S_2$
Д16	$\alpha + \theta + S$	$\alpha_1 + (\alpha+S) + \theta_2 + S_2$	$\alpha_1 + (\alpha+S) + (\alpha+\theta+S)+\theta_2+S_2$
Д19	$\alpha + S$	$\alpha_1 + (\alpha+S) + S_2$	$\alpha_1 + (\alpha+S) + (\alpha+\theta+S)+S_2$

θ_2, S_2: pha tiết ra từ dung dịch rắn khi kết tinh; ( ): ký hiệu cùng tinh

Khi trong thành phần tổ chức chứa cùng tinh không cân bằng, việc chọn nhiệt độ tôi, ủ ... được đảm bảo chính xác để tránh phế phẩm do chảy biên giới hạt.

- *Tôi đura*

- Tôi đura là nguyên công rất quan trọng, ảnh hưởng lớn đến chất lượng của chi tiết. Nhiệt độ tôi phải khống chế rất chính xác vì khoảng nhiệt độ cho phép để đạt được độ quá bão hòa cực đại của dung dịch rắn α rất nhỏ.

Bảng 1.16. Nhiệt độ tôi của một số đura

Hợp kim	Nhiệt độ tôi, °C	Giới hạn trên, °C	Giới hạn dưới, °C
Д1	505	510	500
Д16	500	505	495
Д19	505	510	500
ВАД1	505	508	503
ВД17	500	505	495
Д18	500	505	495
B65	525	530	515

Nhiệt độ tôi cao hơn giới hạn trên chút ít đã có thể dẫn tới chảy cùng tinh ở biên giới hạt. Khi xuất hiện pha lỏng sẽ kèm theo hiện tượng oxy hoá và tạo ra rỗ xốp. Kết quả, chi tiết bị quá nhiệt, độ bền và độ dẻo giảm đi rõ

rệt. Nếu chọn nhiệt độ thấp hơn giới hạn dưới thì hiệu quả hóa bền sẽ bị giảm vì chưa đạt được độ bão hoà cực đại trong α.

Nhiệt độ tôi của một số đura trình bày ở bảng 1.16.

Tốc độ nguội khi tôi đura cần đảm bảo đủ lớn. Môi trường nguội thông dụng là nước. Cần giảm tới mức ngắn nhất thời gian chuyển chi tiết từ lò sang bể tôi. Cơ tính của đura ít nhạy cảm với tốc độ nguội khi tôi, nhưng tốc độ nguội khi tôi ảnh hưởng lớn đến tính ổn định chống ăn mòn.

Người ta thấy rằng nguội chậm khi tôi sẽ gây nên tiết pha trên biên giới hạt. Tổ chức này nhạy cảm với ăn mòn.

- *Hóa già đura*

Phụ thuộc vào nhiệt độ ứng dụng, người ta chọn chế độ hóa già thích hợp.

Để đạt cơ tính tổng hợp cao, người ta chọn chế độ hóa già tự nhiên (ảnh 1.5).



Ảnh 1.5. Tổ chức tế vi của đura Д16 sau khi hoá già tự nhiên. Ngoài dung dịch rắn màu sáng còn thấy rõ các pha màu tối chứa Mn và Fe.

x 250

Đura hóa già nhân tạo sẽ đạt giới hạn chảy cao nhưng độ dẻo thấp.

Chế độ hóa già một số hợp kim đura cho trong bảng 1.17.

Bảng 1.17. Chế độ hóa già một số đura

Hợp kim	Thời gian hóa già tự nhiên không nhỏ hơn, h	Chế độ hóa già nhân tạo	
		Nhiệt độ, °C	Thời gian, h
Д1	96	-	-
Д18	96	-	-
Д16	96	185 - 195	6 - 13
Д19	140	185 - 195	12 – 14
B65	-	70 - 80	24
BД17	-	165 - 175	16

e) Ứng dụng của đura

Trong số các hợp kim đura, Д1 và Д16 được ứng dụng phổ biến hơn cả. Ngành công nghiệp chế tạo máy bay là lĩnh vực tiêu thụ đura nhiều nhất.

Các đura dẻo Д18 và B65 có công dụng hẹp hơn. Chủ yếu chúng được dùng làm các chi tiết ghép, nối trong các kết cấu.

Những hợp kim BД17, Д19 và BAД1 được sản xuất và cung cấp ở dạng các bán thành phẩm để chế tạo các chi tiết hoặc kết cấu làm việc ở nhiệt độ tương đối cao. Tuy nhiên ứng dụng của chúng trong công nghiệp còn nhiều hạn chế.

Có thể hàn đura bằng kỹ thuật hàn tiếp xúc và hàn điểm. Khả năng chống ăn mòn của các đura nói chung kém, do vậy người ta thường áp dụng các phương pháp cán bọc bảo vệ hoặc anot hoá.

Biện pháp cán bọc bảo vệ thường áp dụng cho đura tấm.

Lớp bọc từ nhôm A7 hoặc A8 thường có chiều dày chừng 4% chiều dày tấm cần bọc. Bằng cách này, đura được ngăn cách với môi trường ăn mòn bởi lớp nhôm sạch có khả năng ổn định chống ăn mòn cao hơn.

Anot hoá nhằm mục đích tạo trên bề mặt đura một lớp rất mỏng oxyt Al_2O_3 có tính bảo vệ tốt. Phương pháp này có thể ứng dụng cho các loại chi tiết với hình dạng khác nhau.

1.2.4.2. Hợp kim nhôm trên cơ sở hệ Al - Mg - Si

a) Thành phần và ký hiệu

Hợp kim hệ Al - Mg - Si thường gọi là avian, nghĩa là hợp kim nhôm dùng chế tạo máy bay. Các nguyên tố hợp kim chính là Mg và Si. So với đura, mức độ hợp kim hóa của avian thấp hơn. Tổng lượng nguyên tố hợp kim trong hệ này khoảng 2%.

So với đura, avian có khả năng chống ăn mòn cao hơn, độ dẻo lớn hơn nhưng độ bền thấp hơn.

Thành phần của một số avian công nghiệp cho trong bảng 1.18.

Bảng 1.18. Thành phần của một số avian công nghiệp

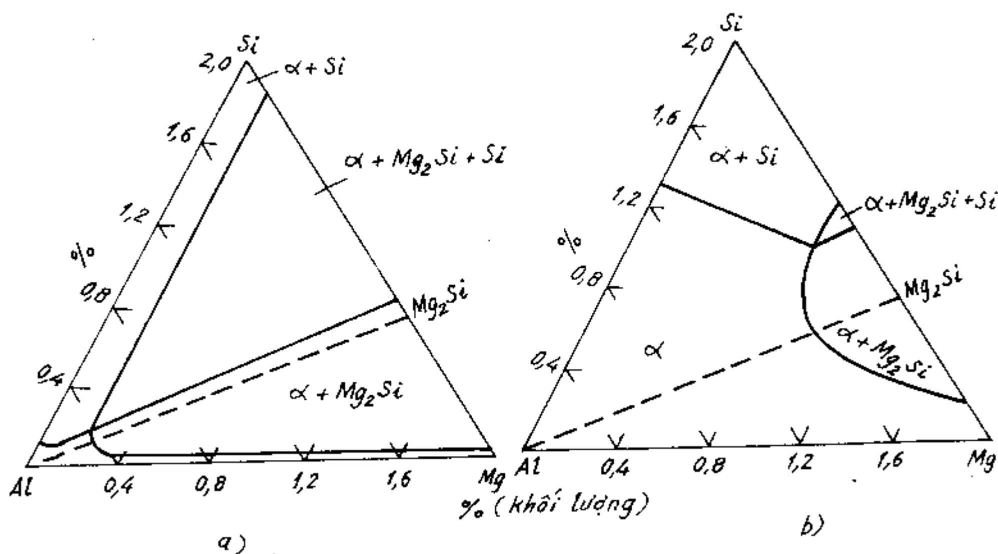
Hợp kim	Nguyên tố chính,%		Nguyên tố phụ,%		
	Mg	Si	Cu	Mn	Cr
AB	0,7	0,9	0,4	0,25	-
AД31	0,7	0,5	-	-	-
AД33	1,0	0,6	0,3	-	0,25
AД35	1,1	1,6	-	0,7	-

b) Tổ chức và tính chất

Trên giản đồ pha ba cấu tử Al - Mg - Si ta thấy Si và Mg tạo ra hợp chất hóa học ổn định Mg_2Si ứng với tỷ lệ Mg/Si= 1,73, hình 1.46.

Thành phần của các avian công nghiệp cũng có tỷ lệ Mg/Si xấp xỉ 1,73. Do vậy về cơ bản tổ chức của avian gồm hai pha α và Mg_2Si.

Tuy nhiên, để đảm bảo nhận được độ bền cực đại, trong thực tế thường thấy tỉ lệ Mg/Si của các avian nhỏ hơn 1,73 chút ít. Điều ấy dẫn tới xuất hiện trong tổ chức avian pha Si.



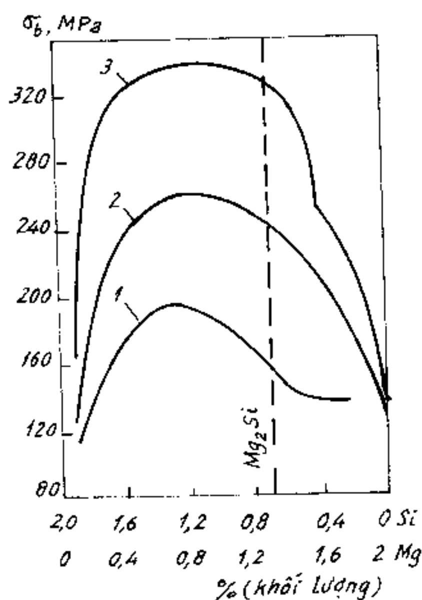
Hình 1.46. Mặt cắt đẳng nhiệt của giản đồ pha Al - Mg - Si ở 200°C và 550°C.

c) Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim

Mg và Si là các nguyên tố chủ yếu quyết định tính chất của avian. Khi giảm dần tỷ lệ Mg/Si, độ bền tăng lên, đạt cực đại tại lân cận 1,73 về phía thừa Si, (hình 1.47).

Khi đạt cực đại độ bền, những hợp kim avian như AB hoặc AД35 có nhược điểm là bị ăn mòn biên giới hạt. Người ta cho rằng hiện tượng này có liên quan với sự tiết ra Si ở biên giới khi hóa già.

Ngoài các nguyên tố hợp kim chính, trong avian còn có các nguyên tố phụ khác như Cu, Mn, Cr... Đồng với hàm lượng nhỏ, tồn tại chủ yếu trong dung dịch rắn α gây hóa bền, nhưng lại ảnh hưởng xấu đến tính ổn định chống ăn mòn của avian. Mn, Cr tồn tại trong avian ở dạng α(Al - Si - Mn), Al_6Cr. Những pha này kết tinh phân tán, nhỏ mịn sẽ có tác dụng thúc đẩy tạo ra hiệu ứng ép.



Hình 1.47. Cơ tính của hợp kim Al - Mg - Si với tổng trọng lượng (Mg + Si) bằng 2% phụ thuộc vào tỷ lệ các nguyên tố hợp kim và chế độ nhiệt luyện:

1 - tôi; 2- hoá già tự nhiên; 3 - hoá già nhân tạo.

d) Nhiệt luyện avian

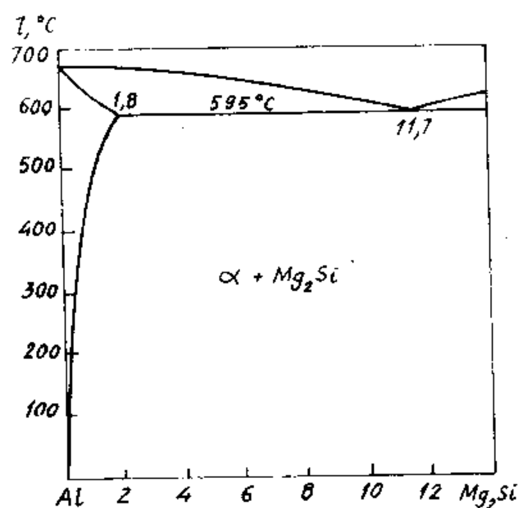
Nhiệt luyện hóa bền avian gồm có tôi và hóa già. Khi chọn nhiệt độ tôi có thể căn cứ vào giản đồ hai cấu tử giả Al - Mg_2Si, (hình 1.48).

Nhiệt độ tôi avian được chọn trong khoảng 520 ÷ 540^{0}C.

Tôi ở nhiệt độ lớn hơn 540^{0}C sẽ gây quá nhiệt, làm hạt thô to và giảm hiệu ứng hóa bền tổ chức.

Tốc độ tôi tới hạn của avian nhỏ, vì vậy khi tôi một số hợp kim, chẳng hạn АД31, có thể nguội ngoài không khí. Do vậy, khi ép АД31, ra khuôn ở nhiệt độ 520 ÷ 540^{0}C, làm nguội ngoài không khí có thể thay nguyên công tôi. Avian có thể hóa già tự nhiên hoặc hóa già nhân tạo. Hóa

già tự nhiên cho tổng hợp cơ tính tốt, độ bền cao, độ dẻo đảm bảo và ổn định chống ăn mòn. Tuy nhiên, thời gian hóa già để đạt cực đại độ bền so với các đura cần dài hơn.



Hình 1.48. Mặt cắt giả hệ Al - Mg – Si qua Al - Mg_2Si.

Trong thực tế, thường ứng dụng hóa già nhân tạo bởi vì công nghệ này cho hiệu ứng tăng bền lớn hơn.

Đối với avian, cần chú ý tránh thời gian gián đoạn quá dài giữa nguyên công tôi và nguyên công hóa già.

Thời gian ngắt quãng này lâu sẽ làm giảm mạnh hiệu quả hóa già nhân tạo. Nguyên nhân của hiện tượng này liên quan với hiệu ứng hồi phục đã xét ở trên.

e) Ứng dụng avian

Các hợp kim avian tổng hợp được cơ tính tương đối cao, tính công nghệ tốt, chất lượng bề mặt sau gia công đẹp và khá ổn định chống ăn mòn.

Do các ưu điểm này, avian có triển vọng ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp.

Ngoài khả năng ứng dụng trong ngành chế tạo máy bay, avian còn được sử dụng trong ngành xây dựng, chế tạo máy móc, vận tải và sản xuất các dụng cụ phục vụ sinh hoạt hàng ngày.

1.2.4.3. Hợp kim nhôm hệ Al - Mg - Si - Cu

Đặc điểm của các hợp kim hệ Al - Mg - Si - Cu vừa giống đura (hệ Al - Cu - Mg), vừa giống avian (hệ Al - Mg - Si). Từ thành phần hóa học của các hợp kim trong bảng 1.19 thấy rằng AK6, AK8 khác avian ở hàm lượng đồng. So với đura, chúng khác về hàm lượng Si.

Bảng 1.19. Thành phần hóa học của các hợp kim nhôm biến dạng

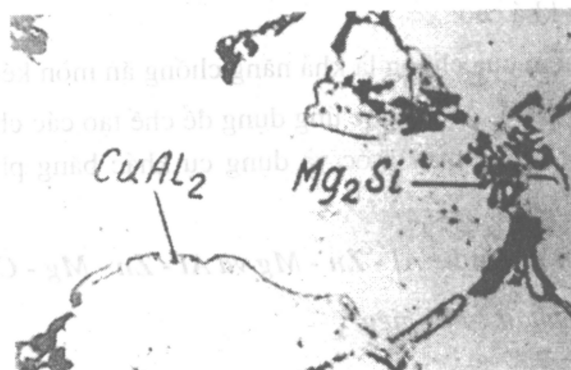
Hợp kim	Thành phần, %				Hợp kim	Thành phần, %			
	Mg	Si	Cu	Mn		Mg	Si	Cu	Mn
AB	0,7	0,9	0,4	0,25	AK8	0,6	0,9	4,3	0,7
AK6	0,65	0,9	2,2	0,6	Д1	0,6	Tạp	4,3	0,6

Ở trạng thái cân bằng, trong hợp kim hệ Al - Mg - Si - Cu có các pha chủ yếu gồm: α, W(Al - Mg - Si - Cu) và θ, ngoài ra có thể có pha Mg_2Si. Các pha W(Al - Mg - Si - Cu) và θ có tác dụng hóa bền khi nhiệt luyện (ảnh 1.6).

Nhiệt luyện hóa bền AK6 và AK8 bao gồm tôi và hóa già nhân tạo tiếp theo, (bảng 1.20).

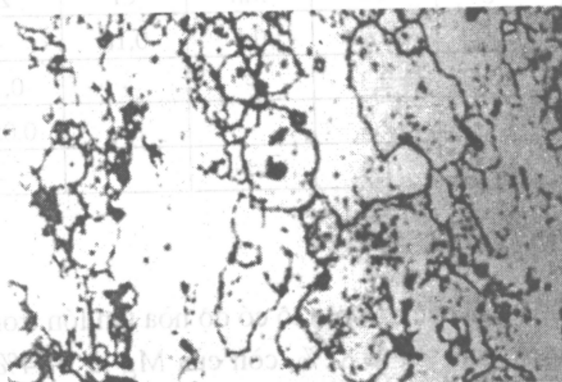
Bảng 1.20. Chế độ nhiệt luyện AK6 và AK8

Hợp kim	Tôi		Hóa già	
	Nhiệt độ tôi, °C	Môi trường nguội	Nhiệt độ hóa già, °C	Thời gian hóa già, h
AK6	505	nước	150 ÷ 165	6 ÷ 15
AK8	505	nước	150 ÷ 165	6 ÷ 15



Ảnh 1.6. Tổ chức tế vi ở trạng thái đúc của hợp kim AK8 (4,5%Cu, 0,69%Mn, 0,8%Mg, 1%Si còn lại là Al); phần màu sáng là dung dịch rắn α, phần trắng sáng có dạng viền hạt là pha $CuAl_2$ còn phần màu tối dạng xương cá là pha Mg_2Si.

x 330



Ảnh 1.7. Tổ chức tế vi của hợp kim AK8 sau khi tôi ở 510°C và hoá già nhân tạo ở 150°C trong 12 giờ, trên biên giới hạt và trong lòng hạt dung dịch rắn α màu sáng thấy rõ các pha hoá bền màu xám và màu đen: $CuAl_2$ và Mg_2Si.

x 330

Tổ chức hợp kim AK8 sau nhiệt luyện hóa bền thể hiện trên ảnh 1.7. Các hợp kim AK6, AK8 có khả năng chịu rèn, ép và hàn khá tốt. Độ bền của các hợp kim này khá cao.

Nhược điểm của chúng là khả năng chống ăn mòn kém.

Hợp kim AK6, AK8 được ứng dụng để chế tạo các chi tiết trong máy bay, các ngành chế tạo máy móc và dụng cụ khác bằng phương pháp rèn, dập.

1.2.4. 4. Hợp kim nhôm hệ Al - Zn - Mg và Al - Zn - Mg - Cu

a) Thành phần và ký hiệu

Hợp kim nhôm hệ Al - Zn - Mg và Al - Zn - Mg - Cu có độ bền cao. Chúng thuộc số các hợp kim bền nhất trong các hợp kim nhôm biến dạng.

Một số hợp kim nhôm chế tạo tại Liên bang Nga trên cơ sở hệ Al - Zn - Mg - Cu có thành phần hóa học nêu trong bảng 1.21.

Bảng 1.21. Thành phần hóa học một số hợp kim hệ Al - Zn - Mg – Cu

Hợp kim	Thành phần, %						
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Fe
B95	6	2,3	1,7	0,4	0,18	-	
B96ц	8,5	2,7	2,3	-	-	0,15	
B94	6,3	1,6	2,1	-	-	0,05Ti	
B93	7,0	1,9	1,0	-	-	-	0,3

b) Đặc điểm tổ chức

Zn và Mg thuộc loại các nguyên tố có độ hòa tan lớn trong nhôm. Độ hoà tan cực đại trong Al của Zn là 82%, còn của Mg là 17,4%. Ở nhiệt độ thường, độ hòa tan của chúng giảm xuống chỉ còn giá trị nhỏ không đáng kể.

Khả năng hóa bền của những hợp kim hệ này khi nhiệt luyện rất cao vì độ quá bão hoà của dung dịch rắn α có thể đạt được rất lớn.

Ngoài dung dịch rắn α, trong tổ chức của các hợp kim B95, B96 và B94 còn có các pha η($MgZn_2$), T($Al_2Mg_3Zn_3$), S(Al_2CuMg).

Hợp kim B93 chứa các pha η($MgZn_2$), T($Al_2Mg_3Zn_3$). Pha T($Al_2Mg_3Zn_3$) có thể hòa tan vô hạn vào pha T(Al_2CuMg_4) của hệ Al - Cu - Mg vì chúng có kiểu mạng tương tự nhau.

Các pha η($MgZn_2$), T($Al_2Mg_3Zn_3$) và S(Al_2CuMg) đều là pha hóa bền. Trong đó η và T đóng vai trò chủ yếu còn pha S là pha hóa bền phụ. Sở dĩ như vậy là vì hiệu quả hoá bền khi hoá già do Cu gây ra trong hệ hợp kim này rất nhỏ.

c) Ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim

Trong hệ Al - Zn - Mg - Cu người ta thường hợp kim hóa thêm các nguyên tố phụ là Mn, Cr, Zr, Ti.

Các nguyên tố hợp kim Mn, Cr, Zr có tác dụng hóa bền và gây hiệu ứng hóa bền tổ chức. Cơ chế ảnh hưởng của chúng đã xét ở trên.

Ngoài ra các nguyên tố kim loại chuyển tiếp có tác dụng cải thiện độ hạt khi kết tinh và nâng cao tính ổn định chống ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất. Khi có mặt trong nhôm, các kim loại chuyển tiếp Mn, Cr, Zr làm biến đổi rất mạnh tổ chức, cả về sự phân bố các pha cũng như hình dạng của biên giới hạt.

Một mặt các nguyên tố kim loại chuyển tiếp thúc đẩy quá trình tiết pha η, T và S từ dung dịch rắn α ở trạng thái nhỏ mịn, phân tán. Mặt khác, chúng tạo nên hình dạng răng cưa và kéo dài biên giới tổng cộng của hạt α.

Với tổ chức đặc trưng này, cường độ ăn mòn bị giảm đi, tốc độ phát triển vết nứt ăn mòn theo biên giới hạt cũng bị cản trở.

d) Đặc điểm nhiệt luyện

Các hợp kim hệ Al - Zn - Mg - Cu đều thuộc loại hóa bền bằng nhiệt luyện.

Người ta tiến hành tôi chúng từ nhiệt độ $460 \div 470^0C$ và làm nguội trong nước. Trường hợp tôi các chi tiết lớn, nước phải đun lên $80 \div 100^0C$ để tránh nứt nẻ và biến dạng. Làm nguội trong nước nóng còn có tác dụng tốt, giảm bớt xu hướng nhạy cảm với ăn mòn dưới ứng suất.

Các hợp kim hệ này có độ bền rất cao, do vậy khi chọn chế độ hóa già, người ta thường ưu tiên chỉ tiêu chống ăn mòn dưới ứng suất, sau đó mới chú ý đến độ bền.

e) Ứng dụng hợp kim hệ Al - Zn - Mg - Cu

Trong số các hợp kim hệ Al - Zn - Mg - Cu thì hợp kim B95 được ứng dụng rộng rãi hơn cả. Từ hợp kim này người ta chế tạo ra các bán thành phẩm dạng tấm, ống, thỏi, các vật dập và rèn.

Hợp kim B95 vượt đura về độ bền, nó được chế tạo các chi tiết trong máy bay. Do tính nhạy cảm với ăn mòn dưới ứng suất, B95 chủ yếu dùng để chế tạo các chi tiết chịu ứng suất nén.

Trong số các hợp kim nhôm biến dạng, B96Ц có độ bền ở nhiệt độ thường cao nhất. Sau nhiệt luyện hóa bền, cơ tính của nó đạt tới σ_b = 680MPa; $\sigma_{0,2}$=640MPa. Độ dẻo của B96Ц so với B95 nhỏ hơn. Nhược điểm của B96Ц là nhạy cảm với tập trung ứng suất và ăn mòn dưới tác dụng của tải trọng kéo. Nó được dùng để gia công biến dạng nóng thành các thỏi hình, các ống và vật dập.

Hợp kim B94 tổng hợp được độ bền và độ dẻo khá cao ở nhiệt độ thường. Nó được dùng để chế tạo các chi tiết cho mối ghép tán hoặc kẹp. Khác với các đinh tán từ Д16 và Д19 phải dùng trong khi tôi, đinh tán từ B94 dùng sau khi đã tôi và hóa già phân cấp. Sở dĩ như vậy là vì độ dẻo của hợp kim B94 sau khi tôi và hóa già vẫn khá cao.

Hợp kim B93 chủ yếu dùng để chế tạo vật rèn hoặc dập có kích thước khá lớn. Tính dị hướng ở vật rèn, dập từ hợp kim B93 nhỏ hơn từ hợp kim B95, trong khi đó, tính chống ăn mòn nứt cao hơn. Do vậy hợp kim B93 có thể thay thế B95 và một số hợp kim rèn khác như AK6 và AK8.

Các hợp kim hệ Al - Zn - Mg - Cu mặc dù có độ bền cao nhất trong số các hợp kim nhôm biến dạng, nhưng do có các nhược điểm như tính nhạy cảm lớn với ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất, đặc biệt là độ bền nóng nhỏ, cho nên việc ứng dụng chúng chưa phổ biến bằng đura.

Trong xu hướng chế tạo các hợp kim có tính hàn cao, người ta đặc biệt chú ý đến hợp kim trên cơ sở 3 nguyên tố Al - Zn - Mg.

Một trong những hợp kim khá phổ biến của họ này là 1915.Thành phần của hợp kim 1915 gồm: 3,7%Zn, 1,5%Mg, 0,4%Mn, 0,14%Cr và 0,18%Zr.

Tốc độ tôi tới hạn của hợp kim này nhỏ, do vậy khi hàn xong, mối hàn và vùng lân cận coi như được tôi với tốc độ nguội ngoài không khí. Điều này làm giảm sự chênh lệch cơ tính giữa mối hàn và khu vực lân cận với các phần còn lại của kết cấu. Như vậy hợp kim hàn nhóm này ưu việt hơn hẳn so với nhóm các hợp kim không hóa bền được bằng nhiệt luyện như AMг6, AMц ...

Hợp kim hóa thêm Cr, Zr sẽ làm tăng khả năng chống ăn mòn và giảm xu hướng tạo vết nứt nóng khi hàn.

1.2.4.5. Hợp kim nhôm hệ Al - Cu - Mg với các nguyên tố hợp kim phụ Fe và Ni

Về thành phần nguyên tố cơ bản, các hợp kim này hoàn toàn giống đura. Các nguyên tố phụ Fe, Ni có tác dụng tăng độ bền nóng.



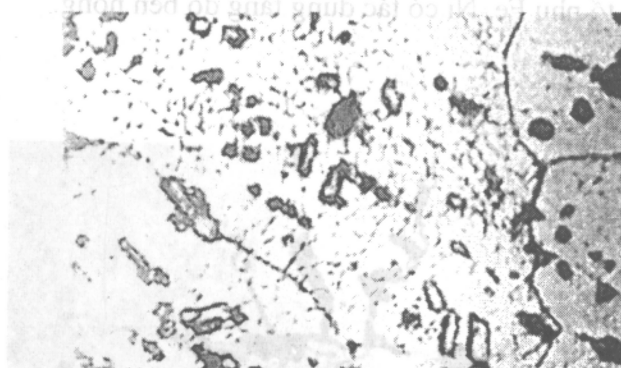
Ảnh 1.8. Tổ chức tế vi ở trạng thái đúc của hợp kim AK4-1 (2,5%Cu, 1,6%Mg, 1,25%Ni, 1,35%Fe, 0,05%Ti còn lại là Al), phần nền màu sáng là dung dịch rắn α, pha S màu đen, pha $FeNiAl_9$ màu xám nằm trên biên giới hạt.

Hợp kim điển hình của hệ này là AK4-1 có thành phần như sau;

Cu: 2,2%; Mg: 1,6%; Fe: 1,1%; Ni: 1,1%; Ti: 0,06%.

Pha hóa bền trong hợp kim này là $S(Al_2MgCu)$. Fe và Ni tồn tại ở dạng Al_9FeNi, hoàn toàn không tan vào α khi nung nóng, phân bố tương đối đồng đều theo thể tích hạt, có tác dụng hãm lệch, nâng cao độ bền và độ bền nóng (ảnh 1.8). Để phát huy tác dụng mạnh nhất của Fe và Ni, cần đảm bảo thành phần của chúng theo đúng tỷ lệ Fe:Ni = 1:1. Khi điều kiện này không thoả mãn, trong hợp kim sẽ xuất hiện các pha chứa đồng (Cu) không tan. Điều đó làm giảm hiệu quả hóa bền khi nhiệt luyện vì khối lượng pha $S(Al_2CuMg)$ bị giảm đi.

Nhiệt luyện hóa bền AK4-1 gồm tôi ở 550 ± 5^0C trong nước và hóa già nhân tạo tiếp theo ở $190 \div 200^0C$ trong vòng $12 \div 24$ giờ (ảnh 1.9).



Ảnh 1.9. Tổ chức tế vi của hợp kim AK4-1 sau khi hoá già nhân tạo. Thành phần tổ chức giống như trên chỉ khác là các pha không tan phân bố đều hơn vì bị chia nhỏ ra. x 700

Các nguyên tố Fe, Ni nâng cao nhiệt độ kết tinh lại nhưng không đủ để tạo hiệu ứng hóa bền tổ chức.

So với các hợp kim đura bền nóng Д19 và BД1, trong vùng nhiệt độ 250 ÷ 300°C hợp kim AK4-1 tỏ ra ưu việt hơn và được coi là một trong các hợp kim bền nóng cao nhất.

Do có độ dẻo cao khi biến dạng nóng, hợp kim AK4-1 (còn gọi là hợp kim nhôm rèn) được ứng dụng chủ yếu để chế tạo các chi tiết qua rèn, dập làm việc ở khoảng nhiệt độ 250 ÷ 300°C. Một trong những ứng dụng quan trọng của AK4-1 là dùng để chế tạo piston động cơ máy bay. Ngoài ra nó cũng được dùng để chế tạo các chi tiết của máy bay phản lực siêu âm và các thiết bị máy móc khác.

Hợp kim AK4-1 có tính chống ăn mòn thấp và xu hướng ăn mòn tinh giới. Để bảo vệ, người ta cũng dùng các phương pháp như cán lớp nhôm bọc ngoài hoặc anot hoá tạo màng.

1.2.4.6. Hợp kim nhôm hệ Al - Cu - Mn

a) Thành phần và tổ chức

Hợp kim nhôm biến dạng hệ Al - Cu - Mn thường có thêm các nguyên tố phụ Ti, Zr, V. Thành phần và ký hiệu một số hợp kim hệ này trình bày ở bảng 1.22.

Bảng 1.22. Thành phần hóa học của một số hợp kim hệ Al-Cu-Mn

Hợp kim	Thành phần hóa học, %				
	Cu	Mn	Ti	Zr	V
Д20	6,5	0,6	0,15	-	-
1201	6,3	0,3	0,06	0,17	0,1

Ở trạng thái cân bằng và khi chỉ chú ý tới các nguyên tố hợp kim chủ yếu, trong tổ chức của Д20 và 1201 có các pha sau: α, θ ($CuAl_2$), T($Al_{12}Mn_2Cu$). Pha θ đóng vai trò hóa bền chính. Nếu chú ý tới các nguyên tố bổ thêm thì tuỳ thuộc vào thành phần, trong các hợp kim hệ này có thể có các pha Al_3Zr, $Al_{11}V$ và các pha chứa Ti.

b) Tính chất và ứng dụng

Chế độ nhiệt luyện hóa bền hợp kim Д20 và 1201 cho trong bảng 1.23.

Bảng 1.23. Chế độ nhiệt luyện hợp kim Д20 và 1201

Hợp kim	Tôi, ^0C	Hóa già		Cơ tính			K_{IC}, $MPa.m^{1/2}$
		t^0, ^0C	τ, h	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	
Д20 và 1202	535 ± 5	170÷180	12÷18	400÷410	300	11÷13	31,5
		200÷220	12	430	300	11÷13	31,5

So với đura Д19, ВАД1, độ bền nóng của Д20 và 1201 ở nhiệt độ thấp dưới 200^0C kém hơn, nhưng ở nhiệt độ trên 250^0C lại cao hơn.

Biết rằng độ bền nóng ở vùng nhiệt độ thấp hơn 200^0C phụ thuộc chủ yếu vào tính ổn định của dung dịch rắn α.

Tăng tỷ lệ Mg/Cu sẽ làm tăng tính ổn định của pha này. Tỷ lệ Mg/Cu trong thành phần của Д20, 1201 rất nhỏ. Chính vì vậy độ bền nóng ở dưới 200^0C của các hợp kim này so với Д19, ВАД1 thấp hơn.

Tình hình sẽ khác đi khi xét các yếu tố quyết định độ bền nóng của hợp kim ở nhiệt độ cao hơn 250^0C. Lúc này độ bền nóng của hợp kim phụ thuộc nhiều yếu tố. Một trong số các yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất là hàm lượng các pha liên kim chứa Mn, V, Ti và Zr.

Các phần tử pha liên kim loại càng nhỏ mịn, phân bố càng đồng đều, tốc độ kết tụ càng chậm, độ bền nóng càng cao. Chính nhờ điều này mà các hợp kim Д20, 1201 chứa các pha $T(Al_{12}Mn_2Cu)$, Al_3Zr, $Al_{11}V$ phân tán, ổn định ở nhiệt độ trên 250^0C bền nóng hơn Д19, ВАД1.

Các hợp kim hệ Al - Mn - Cu có tính hàn tốt. Nếu mối hàn được gia công nhiệt luyện hoàn toàn, độ bền của nó có thể đạt tới 0,9 độ bền của hợp kim cơ sở.

Tính ổn định chống ăn mòn của Д20, 1201 nhỏ. Để bảo vệ các hợp kim này khỏi ăn mòn, người ta cũng dùng các phương pháp cán bọc, anot

hoá tạo màng. Hợp kim Д20, 1201 được dùng để chế tạo các chi tiết có khả năng làm việc trong khoảng nhiệt độ từ -250 đến +250^{0}C, chẳng hạn như cánh quạt, lỗ thông gió, piston v.v.. của động cơ đốt trong.

Các hợp kim này cũng có thể ứng dụng làm các kết cấu máy bay phản lực siêu âm và các công trình khác.

Từ các hợp kim này, người ta hàn thành các ống, bình, bể chứa làm việc ở nhiệt độ thường và nhiệt độ tương đối cao. Hợp kim Д20, 1201 cũng được dùng để chế tạo các chi tiết của thiết bị làm lạnh với vùng nhiệt độ làm việc rất thấp.

1.2.4.7. Hợp kim nhôm hệ Al - Cu - Li và Al - Mg - Li

a) Đặc điểm của thành phần và tổ chức

Li là nguyên tố tạo với nhôm giản đồ pha cùng tinh. Độ hòa tan lớn nhất của Li trong dung dịch rắn α là 6,67% (hình 1.49).

Khi giảm nhiệt độ, độ hòa tan của Li trong nhôm giảm xuống. Trong hệ đơn giản Al - Li, hiệu quả hóa bền khi nhiệt luyện do Li gây ra không lớn. Nhưng nếu có thêm các nguyên tố khác như Cu hoặc Mg, thì vai trò của Li được phát huy rất mạnh.

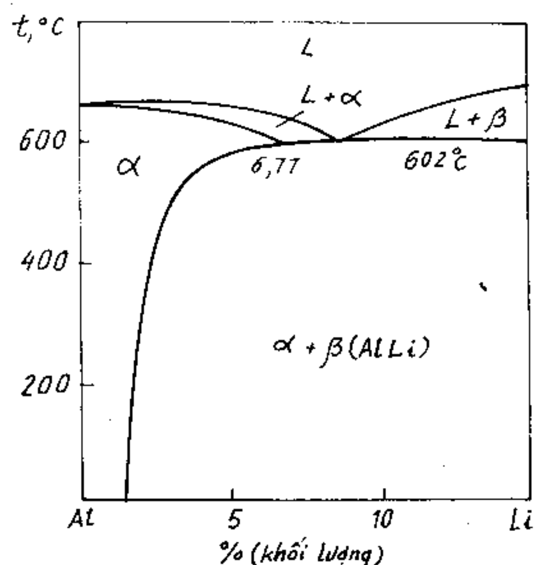
Thành phần hóa học của một số hợp kim thuộc các hệ này cho trong bảng 1.24.

Bảng 1.24. Thành phần hóa học của một số hợp kim hệ Al-Cu-Li và Al-Mg-Li

Hợp kim	Hàm lượng các nguyên tố			
	Cu	Mg	Li	Các nguyên tố khác
ВАД23	5,3	-	1,2	0,6%Mn+ 0,75%Cd + 0,12%Zr
1420	-	5,5	2,1	

Ở trạng thái cân bằng, trong hệ Al - Cu -Li cùng với dung dịch rắn α còn có các pha sau:

θ($CuAl_2$); T_B($LiCu_4Al_{7,5}$); T_1(Al_2CuLi); T_2(Li_3CuAl_6); δ(AlLi); và R(Li_3CuAl_5).

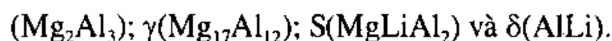


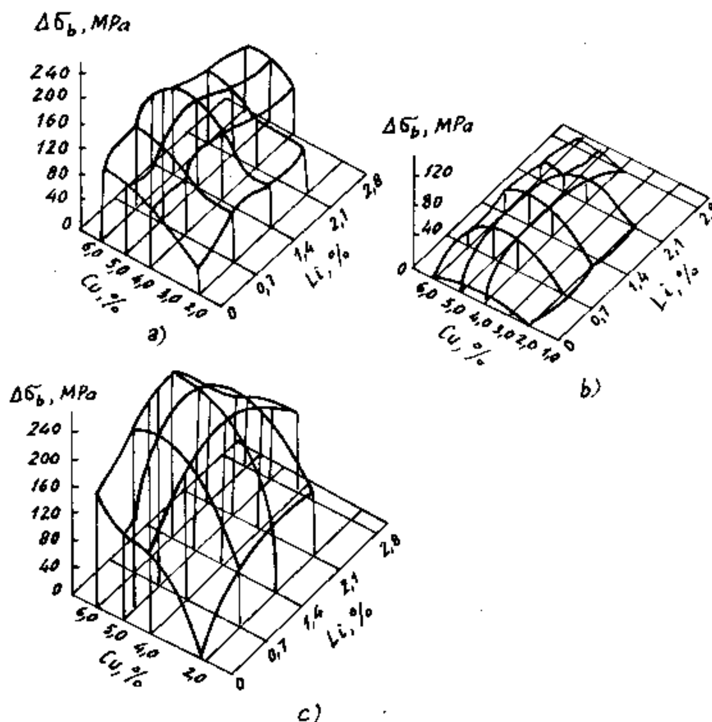
Hình 1.49. Giản đồ pha hệ Al – Li.

Tất cả các pha này đều có thể hoà tan vào α khi nung nóng và tiết ra ở dạng nhỏ mịn, phân tán khi hoá già làm tăng bền. Hiệu quả hóa bền nhiệt luyện tăng dần khi tăng hàm lượng đồng (Cu) và Liti (Li).

Trong vùng hàm lượng Cu = 4 ÷ 6% và Li = 1 ÷ 2% hiệu ứng hóa bền khi nhiệt luyện đạt giá trị lớn nhất, hình 1.50.

Mangan có tác dụng nâng cao độ bền và độ bền nóng của hợp kim. Cadimi cũng có tác dụng hóa bền và cùng với Mn nâng cao độ bền nóng. Đối với hợp kim hệ Al - Mg - Li ở trạng thái cân bằng, cùng với pha α có các pha sau:


(Mg_2Al_3); γ($Mg_{17}Al_{12}$); S($MgLiAl_2$) và δ(AlLi).



Hình 1.50. Hiệu ứng hóa bền khi nhiệt luyện $\Delta\sigma_b$ của hợp kim hệ Al - Cu – Li:

a. hiệu ứng khi tôi; b. hiệu ứng khi hóa già tự nhiên; c. hiệu ứng khi hóa già nhân tạo.

S($MgLiAl_2$) và δ(AlLi) là các pha hóa bền chủ yếu. Hiệu quả hóa bền khi nhiệt luyện của chúng đạt khoảng 100 ÷ 130MPa.

Các nguyên tố cho thêm như Zr, Mn, Ti có tác dụng nâng cao độ bền và cải thiện tính chống ăn mòn.

b) Tính chất và ứng dụng

Chế độ nhiệt luyện các hợp kim ВАД23 và 1420 cho trong bảng 1.25.

Sau khi tôi và hóa già, độ bền của hợp kim ВАД23 khá cao: σ_b = 560MPa; E = 76000MPa. So với hợp kim nhôm có độ bền cao B95, hợp

kim ВАД23 tương đương về độ bền ở nhiệt độ thường, nhưng ở nhiệt độ trên 150^{0}C ưu việt hơn. Khả năng làm việc của ВАД23 trong khoảng nhiệt độ 100 ÷ 200^{0}C vượt các hợp kim Д19, ВАД1 và AK4-1.

Nhược điểm của ВАД23 là độ ổn định chống ăn mòn thấp, tính công nghệ kém, nấu luyện và gia công áp lực phức tạp dễ bị phế phẩm do ôxy hoá.

Bảng 1.25. Chế độ hóa già hợp kim ВАД23 và 1420

Hợp kim	Chế độ tôi		Hóa già	
	Nhiệt độ tôi, ^{0}C	Môi trường nguội	Nhiệt độ hóa già, ^{0}C	Thời gian hóa già, h
ВАД23	520	Nước ở 20^{0}C	170	10-12
1420	500	Không khí	170	10

Hợp kim 1420 sau khi tôi và hóa già có độ bền tương đương đura Д16 : σ_b = 440MPa nhưng mođun đàn hồi cao hơn: E = 70000MPa.

So với các hợp kim có độ bền cao khác, hợp kim 1420 có khối lượng riêng nhỏ hơn d = 2,5g/cm^3. Đặc điểm này làm cho nó có nhiều triển vọng ứng dụng trong kỹ thuật; đặc biệt trong giao thông vận tải và chế tạo máy bay.

1.2.5. Hợp kim nhôm đúc

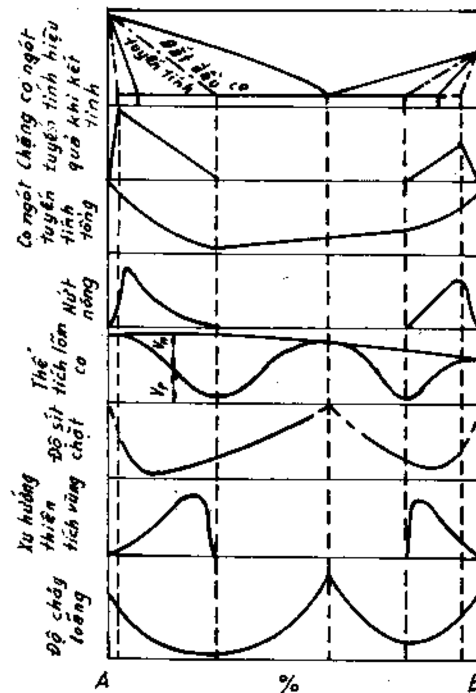
Khi đánh giá hợp kim, người ta chú ý tới hai loại tính chất:

- Các tính chất sử dụng bao gồm : cơ tính, lý tính, hoá tính ...

- Các tính chất công nghệ, ví dụ: tính đúc, khả năng gia công biến dạng, tính hàn, nhiệt luyện.

Vai trò của tính công nghệ với họ hợp kim nhôm đúc đặc biệt quan trọng. Bởi vì tính đúc bao gồm độ chảy loãng, độ co ngót, xu hướng nứt nóng, thiên tích và rỗ co..., quyết định khả năng tạo ra vật đúc, đồng thời quyết định cả tổ chức bên trong và chất lượng của chi tiết.

Nhiều công trình nghiên cứu chỉ ra rằng, tính đúc chủ yếu phụ thuộc vào khoảng nhiệt độ kết tinh. Khoảng nhiệt độ này càng lớn, độ chảy loãng càng nhỏ, xu hướng tạo rỗ xốp càng lớn, càng nhạy cảm với hình thành nứt nóng, hình 1.51.



Hình 1.51. Sơ đồ phụ thuộc tính đúc vào thành phần hợp kim:

I. chặng co ngót tuyến tính khi kết tinh; II. co ngót toàn phần; III. nứt nóng; IV. thể tích lõm co V_0 và rỗ xốp V; V. độ sít chặt; VI. xu hướng thiên tích; VII. độ chảy loãng.

Liên bang Nga ký hiệu hợp kim nhôm đúc bằng hai chữ АЛ kèm theo là các chỉ số ký hiệu số hiệu hợp kim.

Hệ hợp kim nhôm đúc phổ biến nhất là hệ Al - Si, ngoài ra còn một số hệ khác như Al - Cu; Al - Mg; Al - Cu - Mg; Al - Zn - Mg; Al - Cu - Mg - Ni....

1.2.5.1. Hợp kim nhôm đúc hệ Al - Si (Silumin)

a) Phân loại

Các hợp kim nhôm đúc hệ Al - Si thường gọi là (silumin), được phân thành hai loại cơ bản: silumin đơn giản và silumin phức tạp, (bảng 1.26).

Silumin đơn giảm chỉ gồm nhôm với nguyên tố hợp kim chính là Si.

Silumin phức tạp ngoài Si còn có các nguyên tố hợp kim khác như Cu, Mg, Mn, Ni ...

Bảng 1.26. Thành phần hóa học của một số sulimin

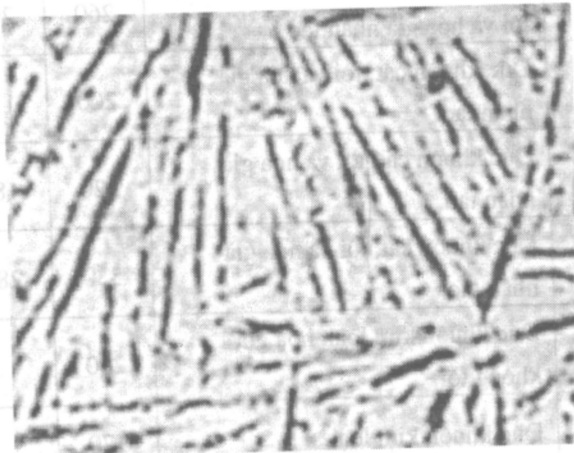
Hợp kim	Hàm lượng, %						Tạp chất, % Fe không lớn hơn	
	Si	Mg	Cu	Mn	Ni	khác	đúc khuôn cát	đúc áp lực
AK12 (АЛ2)	11,5						0,7	1,5
AK9Ч (АЛ4)	9,25	0,24		0,35			0,6	1,0
AK7Ч (АЛ9)	7,0	0,3		-			0,6	1,5
AK5M (АЛ5)	5,0	0,47	1,25	-			0,6	1,5
AK8Л (АЛ34)	7,5	0,45	-	-		0,2Ti, 0,27Be	0,6	-
AK12M2MгH (АЛ25)	11,5	1,05	2,25	0,45	1,05	0,2Ti	1,1	-
AK21M2,5H2,5	21,0	0,35	2,6	0,3	2,5	0,2Ti, 0,3Cr	1,1	-

b) Tổ chức

Tổ chức silumin đơn giản ở trạng thái cân bằng gồm hai pha là α và Si. Silic có thể tan trong α khoảng 1,65% ở nhiệt độ cùng tinh và giảm xuống 0,1% ở nhiệt độ thường, (hình 1.40).

Khả năng hóa bền do nhiệt luyện silumin nhỏ.

Khi kết tinh bình thường, Si có dạng gậy, thô to. Tổ chức như vậy sẽ kém dẻo, không bền, (ảnh 1.10).



Ảnh 1.10. Silumin với 11,7%Si (cùng tinh). Tổ chức cùng tinh (α + Si) trong đó dung dịch rắn là nền màu sáng. Trên nó là các tinh thể Si hình kim màu sáng. x 650

Để cải thiện cơ tính của silumin, người ta biến đổi tổ chức thô to của chúng bằng hai cách:

- tăng tốc độ nguội khi kết tinh;

- gia công biến tính.

Phương pháp tăng tốc độ nguội để làm nhỏ hạt khi kết tinh chỉ áp dụng thuận lợi cho các chi tiết thành mỏng. Hiệu quả và thông dụng hơn cả là phương pháp biến tính.

Để biến tính silumin, người ta đưa hỗn hợp muối 2/3NaF + 1/3NaCl vào hợp kim lỏng trước khi rót khuôn.

Bảng 1.27. Cơ tính của một số sulimin

Hợp kim	Phương pháp đúc và nhiệt luyện	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	σ_{-1}, MPa
AK12(АЛ2)	Đúc khuôn cát, sau khi biến tính	280	80	7	42
AK9Ч (АЛ4)	Đúc khuôn cát, sau khi biến tính, tôi và hóa già nhân tạo	260	200	4	
AK7Ч (АЛ9)	Đúc khuôn cát, tôi và hóa già nhân tạo	200	110	6	40
AK5M (АЛ5)	Đúc khuôn cát, tôi và hóa già nhân tạo	220	180	1	
AK8Л (АЛ34)	Đúc khuôn cát, tôi và hóa già nhân tạo	330	280	3	
AK12M2MгH (АЛ25)	Đúc khuôn kim loại, hóa già không tôi	200			
AK21M2,5H2,5	Đúc khuôn kim loại, ủ	170			

Sau khi biến tính, tổ chức của silumin đơn giản chứa 11,5%Si, có những biến đổi rất cơ bản:

Thứ nhất: tổ chức từ dạng cùng tinh chuyển thành trước cùng tinh.

Thứ hai: các kim Si thô to trở thành nhỏ mịn, phân tán (ảnh 1.11).

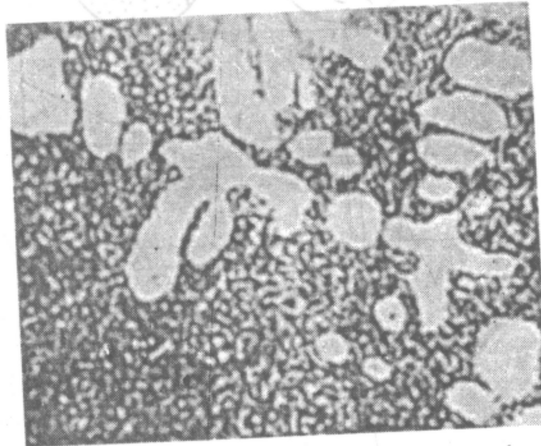
Cho đến nay, vẫn tồn tại nhiều giả thiết khác nhau để giải thích cơ chế biến tính silumin.

Phù hợp với thực nghiệm hơn cả là lý thuyết hấp phụ.

Nội dung của lý thuyết này như sau:

Khi cho hỗn hợp muối biến tính vào hợp kim nhôm lỏng, xảy ra quá trình phân ly tạo thành Na kim loại. Na hòa tan rất ít trong nhôm ở thể rắn cũng như ở thể lỏng. Do vậy một mặt nó hấp phụ trên mầm Si, mặt khác hình thành lớp keo bao bọc trước tuyến kết tinh. Cả hai trạng thái tồn tại này của Na đều gây tác dụng ngăn cản sự lớn lên của mầm Si.

Do quá trình lớn lên của Si bị ngăn cản nên nhiệt toả ra nhỏ và độ quá nguội khi kết tinh tăng lên.



Ảnh 1.11. Dung dịch rắn α hạt lớn dạng nhánh cây màu sáng còn lại là cùng tinh (α + Si) hạt mịn.

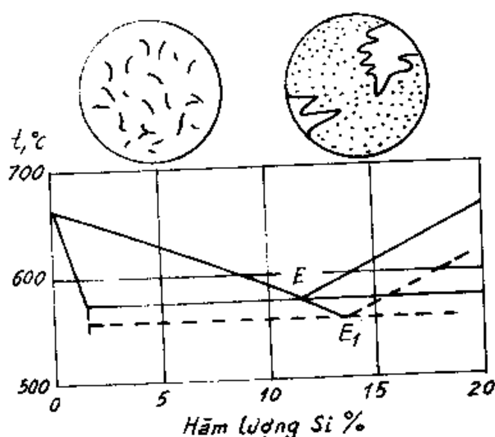
x 220

Lý thuyết kết tinh từ pha lỏng chứng minh rằng: độ quá nguội càng lớn, số lượng mầm sinh ra càng nhiều, hạt càng nhỏ.

Như vậy, trong quá trình biến tính, Na đồng thời gây hai tác dụng: tăng tốc độ sinh mầm n và giảm tốc độ lớn lên của mầm v. Chính vì vậy tinh thể Si trong tổ chức AK12 sau biến tính rất nhỏ mịn.

Cần chú ý rằng độ quá nguội ΔT tăng lên do cản trở sự lớn lên của mầm Si sẽ làm dịch chuyển điểm cùng tinh sang phải.

Kết quả này làm cho silumin AK12 trở thành hợp kim trước cùng tinh, (xem hình 1.52).



Hình 1.52. Sơ đồ biến đổi tổ chức và đường biên giới trên giản đồ trạng thái khi biến tính.

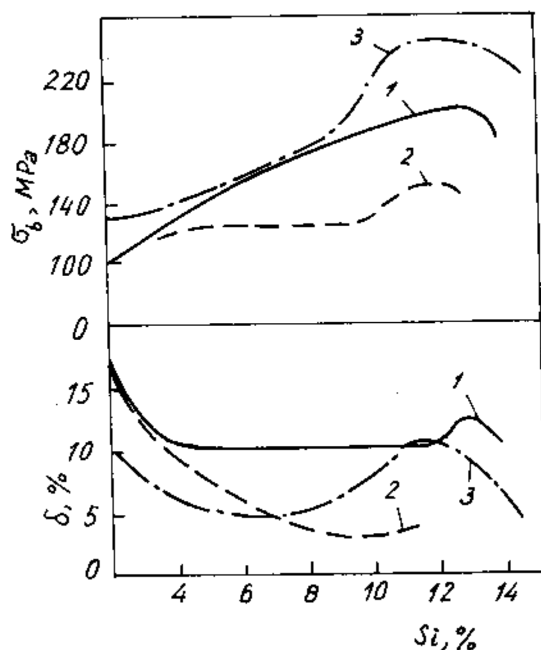
Hiệu quả biến tính phụ thuộc vào thành phần Si có trong silumin. Từ hình 1.53 ta thấy, biến tính các silumin có thành phần nhỏ hơn 5% sẽ không có ý nghĩa thực tế.

Để tăng cường chất lượng của silumin, người ta thường thêm vào thành phần của chúng các nguyên tố Mg, Zn và Cu.

Khi có Mg, trong hợp kim sẽ xuất hiện pha Mg_2Si. Pha này góp phần tăng bền cho hợp kim.

Tuy vậy lượng Mg cho vào hợp kim không nên quá nhiều để tránh ảnh hưởng xấu tới tính đúc.

Nếu hợp kim hóa đồng thời cả Mg và Cu, trong silumin sẽ xuất hiện những pha hóa bền mới: $W(Al_xMg_5Cu_4Si_4)$ và $\theta(CuAl_2)$. Do vậy các hợp kim này có thể nhiệt luyện tăng bền bao gồm tôi và hóa già nhân tạo, (bảng 1.25).



Hình 1.53. Thay đổi cơ tính của silumin đã biến tính 1 và chưa biến tính 2 phụ thuộc vào thành phần Si trong khuôn cát. 3 đúc trong khuôn kim loại không biến tính.

Zn đưa vào silumin chủ yếu là để hóa bền dung dịch rắn α.

Tạp chất có hại của silumin là Fe. Sự có mặt của Fe trong silumin có thể tạo pha β(Al - Fe - Si) kết tinh ở dạng tấm, giòn làm giảm độ dẻo của silumin (ảnh 1.12). Để giảm tác hại do Fe gây ra, người ta thường đưa vào silumin một lượng Mn. Lúc này thay cho pha β(Al - Fe - Si) dạng tấm, pha α(Al - Fe - Si - Mn) tạo thành kết tinh ở dạng tập trung, ít ảnh hưởng tới độ dẻo của hợp kim.

c) Tính chất và ứng dụng

Silumin rất nhẹ vì silic là nguyên tố hợp kim chính nhẹ hơn nhôm. Tính ổn định chống ăn mòn của silumin khá lớn. Khi hợp kim hóa thêm Mg

và Mn, ưu điểm này của silumin càng tăng thêm. Tính đúc của silumin tốt, đồng thời nó có thể chịu hàn.

Silumin đơn giản AK12 có độ bền thấp nhưng khối lượng riêng nhỏ và tính công nghệ tốt. Nó có ưu điểm khi dùng để chế tạo các chi tiết cần độ kín, độ sít chặt cao.

Silumin hợp kim AK9Ч bền hơn AK12 đồng thời có tính đúc khá tốt. Từ hợp kim này có thể đúc các chi tiết lớn, với độ bền tương đối cao như carte của động cơ đốt trong.



Ảnh 1.12. Tổ chức tế vi của silumin chưa biến tính có 12%Si và 1,5%Fe. Pha giàu sắt β (AlFeSi) ở dạng hình kim thô.

x 320

Hợp kim AK7Ч cùng với AK9Ч thuộc hệ Al - Si - Mg có cơ tính tổng hợp tốt (độ bền tương đối cao, độ dẻo cao), tính đúc tốt, được ứng dụng rộng rãi, không qua biến tính và hóa già.

AK5M có chứa thêm Cu. Trong tổ chức xuất hiện pha $W(Al_xMg_5Cu_4Si_4)$ làm tăng độ bền nóng.

Ngày nay các công trình nghiên cứu cải tiến chất lượng silumin vẫn đang được tiếp tục. Để cải thiện tính đúc, giảm hệ số dãn nở nhiệt, tăng độ bền nóng, một mặt người ta tăng lượng silic lên đến nồng độ cùng tinh hoặc sau cùng tinh, mặt khác đưa thêm các nguyên tố hợp kim thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp như Cr, Mn, Ti, Ni ...

Những silumin phức tạp AK12M2MrH, AK21M2,5H2,5 có độ bền nóng cao, hệ số dãn nở nhiệt nhỏ, tính đúc tốt, được ứng dụng rộng rãi để chế tạo các loại piston của động cơ đốt trong.

1.2.5.2. Hợp kim nhôm đúc hệ Al - Cu

a) Thành phần và tổ chức

Hợp kim nhôm đúc trên cơ sở Al - Cu thường gặp là АЛ7. Thành phần hoá học của hợp kim АЛ7 cho trong bảng 1.28. Tổ chức của hợp kim АЛ7 gồm hai pha: α và $\theta(CuAl_2)$.

Pha θ $(CuAl_2)$ là pha hóa bền.

Nếu trong hợp kim có các tạp chất Fe, Si thì có thể xuất hiện một số pha mới: $N(Al_7Cu_2Fe)$ và α(Al - Fe - Si). Những pha này cùng với pha θ kết tinh theo biên giới các nhánh cây.

Thành phần АЛ19 ngoài đồng còn có Mn và Ti. Ở trạng thái cân bằng АЛ19 có các pha sau: α, $\theta(CuAl_2)$, $T(Al_{12}Mn_{12}Cu)$ và Al_3Ti.

Các pha ổn định T và Al_3Ti khi kết tinh viền theo biên giới hạt và nhánh cây có tác dụng nâng cao độ bền nóng.

b) Đặc điểm gia công và ứng dụng

Hợp kim АЛ7 tôi ở 515 ± 5^0C, giữ nhiệt khoảng $10 \div 15h$, làm nguội trong nước nóng. Hóa già nhân tạo ở 150 ± 5^0C từ 2 - 4h. Hợp kim АЛ19 tôi ở 545 ± 5^0C, giữ nhiệt khoảng $5 \div 9h$, làm nguội trong nước nóng. Hóa già nhân tạo ở 175 ± 5^0C từ $3 \div 5h$.

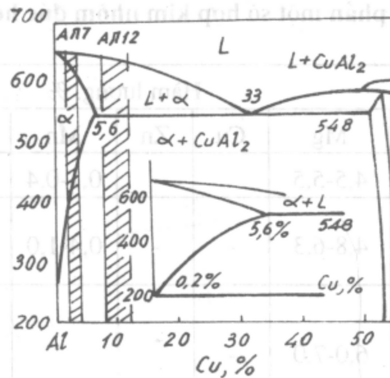
Khi nung chi tiết lên nhiệt độ tôi người ta ứng dụng chế độ nung nóng phân cấp để tránh cháy cùng tinh. Trường hợp không đòi hỏi độ bền cực đại, các hợp kim АЛ7 và АЛ19 không nhất thiết phải hóa già nhân tạo.

Bảng 1.28. Thành phần, cơ tính một số hợp kim nhôm đúc hệ Al – Cu

Hợp kim	Hàm lượng, %						Tạp chất, %		Cơ tính, đúc khuôn cát ở 20°C *	
	Cu	Mn	Ti	Zr	Cd	khác	Fe	Si	σ_b MPa	σ %
АЛ7	4,0÷5,0						≤1,0	≤1,2	240	
AM5 (АЛ19)	4,5÷5,3	0,6÷1,0	0,15÷0,35	-	-	-	≤0,2	≤0,3	350	4
AM4,5KД (ВАЛ10)	4,5÷5,1	0,35÷0,8	0,15÷0,35	-	0,07÷0,25	-	≤0,15	≤0,20	•	6
ВАЛ14	4,5÷5,0	0,5÷0,9	0,15÷0,35	0,05÷0,25	0,04÷0,12	-	≤0,15	≤0,20		7
АЛ33	5,5÷6,2	0,6÷1,0	-	0,05÷0,20	-	0,8-1,2Ni; 0,15-0,30Ce; 0,6-1,0Ni	0,3	≤0,3	280/160**	10
ВАЛ18	4,9÷5,5	0,6÷1,0	0,2÷0,35	0,05÷0,35	-		0,50	≤0,3	300/125**	2

* Sau tôi và hóa già nhân tạo

** Tử số: ở nhiệt độ phòng; Mẫu số ở 350°C



Hình 1.54. Giản đồ pha Al - Cu

АЛ7 và АЛ19 có độ bền và độ dẻo khá cao. АЛ19 thuộc loại hợp kim nhôm đúc bền nóng cao nhất.

Nhược điểm của hợp kim này là tính đúc và khả năng chống ăn mòn kém.

АЛ7 dùng để đúc các chi tiết hình dạng đơn giản, kích thước nhỏ, khi làm việc phải chịu tải lớn.

АЛ19 chủ yếu ứng dụng để chế tạo các chi tiết làm việc ở vùng nhiệt độ cao hơn, khoảng $250 \div 300^0$C.

1.2.5.3. Hợp kim nhôm đúc trên cơ sở Al - Mg

a) Thành phần, tổ chức

Hợp kim nhôm đúc hệ Al - Mg thuộc loại có độ bền cao, khả năng chống ăn mòn của chúng khá tốt. So với các hợp kim nhôm đúc khác, trọng lượng riêng của các hợp kim hệ này nhỏ hơn.

Do độ chảy loãng nhỏ, xu hướng tạo rỗ xốp lớn và bị ôxy hoá mạnh trong quá trình nấu luyện cũng như khi rót khuôn, hợp kim hệ Al - Mg kém

silumin về tính đúc. Ký hiệu, thành phần hóa học của một số hợp kim nhôm đúc hệ Al - Mg được trình bày trong bảng 1.29.

Bảng 1.29. Thành phần một số hợp kim nhôm đúc hệ Al – Mg

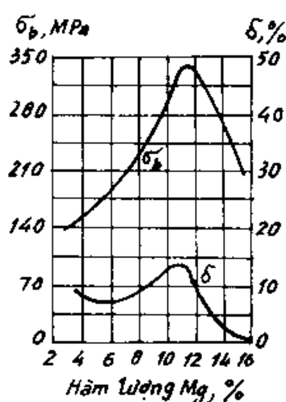
Hợp kim	Hàm lượng, %						
	Si	Mg	Cu	Zn	Mn	Ni	Khác
АМг5К (АЛ13)	0,8-1,3	4,5-5,5			0,1-0,4	-	-
АМг5Мц (АЛ28)	-	4,8-6,3	-	-	0,4-1,0	-	(0,05-0,15)Ti
АМг6Л (АЛ23)	-	6,0-7,0	-	-		-	(0,05-0,15)Ti; (0,05-0,2)Zr; (0,02-0,1)Be
АМг10 (АЛ27)	-	9,5-10,5	-	-		-	(0,05-0,15)Ti; (0,05-0,2)Zr; (0,05-0,15)Be

АЛ8 là hợp kim Al - Mg loại đơn giản, thành phần gồm 9 ÷ 11%Mg. Tổ chức của nó gồm các pha α và β(Al_3Mg_2). Ứng với thành phần và tổ chức đó АЛ8 sau đúc có tổng hợp cơ tính cao nhất, hình 1.55.

Hợp kim АЛ13 khác với АЛ8 ở chỗ trong thành phần có thêm Si. Trong tổ chức của АЛ13 do vậy xuất hiện thêm Mg_2Si. Vì hàm lượng Mg nhỏ nên khả năng nhiệt luyện hóa bền của АЛ13 không đáng kể. Silic cho vào chủ yếu để tăng tính đúc của hợp kim. Bởi vì trong thành phần của АЛ27 có chứa các nguyên tố kim loại chuyển tiếp như Zr, Ti, nên trong tổ chức của nó có thêm các pha Al_3Zr, Al_3Ti. Các pha này đóng vai trò biến tính làm nhỏ hạt và nâng cao khả năng chống ăn mòn.

b) Đặc điểm về tính chất và ứng dụng

Như đã nói ở trên, hợp kim АЛ13 không gia công nhiệt luyện hóa bền. Đối với những hợp kim АЛ8 và АЛ27 có thể tăng bền bằng cách tôi. Khi tôi người ta nung nóng chúng lên 430 ± 5°C, làm nguội trong nước. Hóa già làm tăng bền không đáng kể nhưng làm giảm độ dẻo, do vậy không được ứng dụng.



Hình 1.55. Sự thay đổi cơ tính hợp kim hệ Al - Mg phụ thuộc thành phần Mg.

Hợp kim АЛ8 trong quá trình làm việc bị hóa già tự nhiên, các tính chất thay đổi, đặc biệt là độ giòn tăng lên. Để ngăn chặn hiện tượng biến giòn này, người ta hợp kim hóa thêm bằng các kim loại chuyển tiếp. Trong thực tế hợp kim АЛ27 được ứng dụng phổ biến thay cho АЛ8.

Những hợp kim nhôm đúc hệ Al - Mg tổng hợp được độ bền cao với độ dẻo và tính chống ăn mòn tốt. Nhược điểm của chúng là có xu hướng ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất và độ bền nóng nhỏ.

Trong số các hợp kim này, hiện tại thông dụng hơn cả là АЛ13. Những hợp kim chứa Mg cao đang được nghiên cứu nhằm khắc phục các nhược điểm để mở rộng phạm vi sử dụng

1.2.6. Hợp kim nhôm đặc biệt

Hợp kim nhôm đặc biệt khác các hợp kim nhôm thông thường về thành phần, tổ chức và cả về phương pháp chế tạo. Trong các hợp kim nhôm đặc biệt có chứa một lượng đáng kể oxyt nhôm Al_2O_3. Ngoài ra hàm lượng các nguyên tố ít tan trong nhôm như Zr, Cr, Fe, Ti ở các hợp kim nhôm đặc biệt khá lớn. Về mặt tổ chức, trong các hợp kim nhôm đặc biệt ngoài dung

dịch rắn α còn có các phần tử pha không tan: Al_2O_3, Al_3Zr, Al_7Cr và Al_3Fe ...

Khác với các hợp kim nhôm thường chế tạo bằng nấu luyện, các hợp kim nhôm đặc biệt tạo ra bằng phương pháp luyện kim bột.

Căn cứ vào thành phần, các hợp kim nhôm được phân ra nhiều nhóm như: hợp kim trên cơ sở hệ Al - Al_2O_3, hợp kim nhôm bột thiêu kết v.v.. Nhóm thứ nhất sẽ được khảo sát trong chương 8, dưới đây chỉ trình bày nhóm thứ hai.

1.2.6.1. Khái niệm về hợp kim nhôm bột thiêu kết (SAAP)

SAAP là hợp kim nhôm bột thiêu kết có chứa các nguyên tố hợp kim khác nhau.

Chế tạo hợp kim nhôm bột thiêu kết về nguyên tắc gồm các công đoạn sau: tạo bột hợp kim nhôm, phối trộn, ép tạo hình và thiêu kết.

Bột hợp kim nhôm có thể nhận được nhờ một số phương pháp cơ bản sau:

- Phun bột hợp kim lỏng có thành phần đã cho.
- Nghiền nhỏ các phoi hợp kim.
- Phối trộn bột của các nguyên tố thành phần theo tỷ lệ phối liệu xác định.

Tuỳ thuộc vào hệ hợp kim người ta chọn phương pháp phù hợp, đảm bảo khả năng công nghệ và năng suất chế tạo cao nhất.

Phương pháp hoá bụi hợp kim lỏng có thành phần đã cho hiện nay thông dụng hơn cả. Ưu điểm cơ bản của SAAP thể hiện ở một số mặt sau đây:

Trước hết nhờ phương pháp chế tạo đặc biệt, độ quá bão hòa của dung dịch rắn α trong SAAP lớn hơn so với trường hợp đúc thông thường. Điều này dễ hiểu vì khi hoá bụi hợp kim lỏng, tốc độ kết tinh xảy ra rất nhanh. Chính vì vậy, phần lớn các nguyên tố hợp kim, kể cả các kim loại chuyển tiếp được giữ lại trong dung dịch rắn α.

Ưu điểm thứ hai cần phải kể đến là tổ chức của hợp kim nhôm thiêu kết tốt hơn hợp kim nhôm đúc có cùng thành phần.

Do đặc điểm của công nghệ sản xuất, các pha thứ hai trong SAAP nhỏ mịn và phân bố đều.

Nhờ đặc điểm này, ảnh hưởng xấu của sắt giảm xuống và ở chừng mực nào đó, do phân bố đồng đều, phân tán, các pha chứa sắt góp phần nâng cao độ bền và độ bền nóng của hợp kim.

Như vậy hợp kim nhôm bột thiêu kết có rất nhiều triển vọng. Bằng phương pháp luyện kim bột, người ta chế tạo được các hợp kim nhôm có độ bền cao, độ bền nóng cao, khả năng chống ăn mòn tốt và hệ số dãn nở nhiệt nhỏ.

1.2.6.2. Một số hợp kim nhôm bột thiêu kết

Ở phần trên đã trình bày, hợp kim nhôm hệ Al - Zn - Mg - Cu có độ bền rất cao nhưng nhạy cảm với ăn mòn dưới ứng suất, độ bền nóng nhỏ.

Để khắc phục các nhược điểm của chúng, người ta hợp kim hóa thêm các kim loại chuyển tiếp như Mn, Zr, Ti...

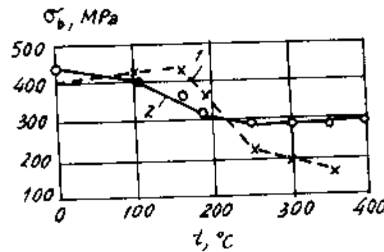
Nhờ phương pháp luyện kim bột, có thể đưa thêm vào hợp kim một lượng khá lớn kim loại chuyển tiếp.

Những hợp kim nhôm thiêu kết hệ Al - Zn - Mg - Cu có chứa thêm các kim loại chuyển tiếp như Mn, Zr, Ti, Cr, ngoài độ bền cao còn có khả năng chống ăn mòn dưới ứng suất khá lớn.

Hợp kim hệ Al - Cu - Mg - Ni - Fe thuộc loại bền nóng. Để đưa vào một lượng Al_2O_3, ứng dụng phương pháp luyện kim bột, người ta chế tạo ra hợp kim CПAK-4.

CПAK-4 có độ bền nóng ở vùng nhiệt độ 250 ÷ 350^{0}C, cao hơn hợp kim nhôm đúc cùng thành phần, hình 1.56.

CПAK-4 được ứng dụng làm các chi tiết chịu tải lớn ở nhiệt độ thường và nhiệt độ tương đối cao. Khi làm việc lâu dài ở vùng nhiệt độ 250 ÷ 300^{0}C các tính chất của CПAK-4 hầu như không thay đổi.



Hình 1.56. Độ bền xác định ở 20^{0}C sau khi nung 500 giờ ở các nhiệt độ khác nhau của hợp kim CПAK-4(2) và hợp kim đúc có cùng thành phần tương đương (1).

Một trong những con đường hiệu quả nâng cao nhiệt độ làm việc của hợp kim nhôm là hợp kim hóa bằng các kim loại chuyển tiếp Cr, Mn, Zr, Ti, W, Mo, v.v...

Các sản phẩm của SAAP với hàm lượng nguyên tố kim loại chuyển tiếp khá lớn tỏ ra có độ bền nóng cao.

Ví dụ, hợp kim hệ Al - Zr - Cr với thành phần 1,65%Cr; 1,18%Zr; ở 20^{0}C có σ_b =350MPa; $\sigma_{0,2}$ = 300MPa, δ = 12%. Khi nung lên 400^{0}C, độ bền nóng tức thời đạt σ_b =37MPa; δ = 20%

Như vậy, nghiên cứu các SAAP bền nóng mở ra triển vọng ứng dụng rộng rãi hơn hợp kim trên cơ sở nhôm ở nhiệt độ cao. Bên cạnh việc nghiên cứu các SAAP bền nóng, người ta cũng dành sự chú ý tới những SAAP có hệ số dãn nở nhiệt nhỏ hệ Al - Si. Ký hiệu, thành phần và một số tính chất quan trọng của chúng được trình bày trong bảng 1.30.

Hợp kim SAAP-3 có độ bền cao nhất. Từ nó có thể chế tạo các chi tiết chịu tải nặng, làm việc ghép đôi với thép. Hợp kim SAAP-2 rẻ nhất vì trong thành phần của nó, Ni, Cr được thay bằng Fe.

Hệ số dãn nở nhiệt của SAAP-2 nhỏ, do vậy nó có nhiều triển vọng ứng dụng làm piston động cơ đốt trong. Vì có độ dẻo tương đối cao, khả

năng chống ăn mòn tốt, SAAP-4 được dùng để chế tạo các chi tiết bằng phương pháp dập, làm việc trong các điều kiện ăn mòn khác nhau.

Bảng 1.30. Thành phần, tính chất các hợp kim nhôm thiêu kết có hệ số dãn nở nhiệt nhỏ

Hợp kim	Thành phần hóa học, %	Tính chất vật lý		Cơ tính	
		d, g/cm^3	$\alpha.10^6$, 1/độ	σ_b, MPa	δ, %
SAAP-1	25-30 Si, 5-7 Ni còn lại Al	2,73	13,5-15,5	260	1,5
SAAP-2	25-30 Si, 5-7 Fe còn lại Al	2,73	15-16	240	0,9
SAAP-3	25-30 Si, 3-5 Cr còn lại Al	2,72	15-16,5	280	0,6
SAAP-4	10-15 Si, 15-25 SiC còn lại Al	2,78	16-17	230	5,0

Trong số các loại SAAP đã xét thì SAAP-1 ưu việt hơn cả vì nó tổng hợp được cơ tính cao, khả năng chống ăn mòn tốt và hệ số dãn nở nhiệt nhỏ.

Hợp kim SAAP-1 chịu gia công tiện, phay, bào, khoan, đánh bóng khá tốt. Nó cũng có thể chịu hàn.

Khả năng chống ăn mòn của SAAP-1 tương đương với AK4.

Trong bảng 1.31 trình bày so sánh một số tính chất của SAAP-1 với hợp kim nhôm biến dạng Д16 và thép ЭИ702.

Bảng 1.31. So sánh tính chất của SAAP-1 với một số hợp kim

Hợp kim	d, g/cm^3	$\alpha.10^6$, 1/độ	E, MPa	λ, cal/cm.s.độ	Hệ số ma sát	
					khô	ướt
SAAP-1	2,73	13,5-15,5	105000	0,32	0,15-0,25	0,01-0,025
Д16	2,78	22,7	72000	0,37	0,4	0,1
ЭИ702	7,9	13,3	205000	0,043	0,3	0,1

Rõ ràng bằng phương pháp ép bột và thiêu kết đã mở ra triển vọng rất lớn cho việc ứng dụng các hợp kim có hệ số dãn nở nhiệt nhỏ hệ Al - Si.

1.2.7. Hợp kim nhôm chống ma sát

Bắt đầu từ những năm 30 của thế kỷ 20, hợp kim chống ma sát trên cơ sở nhôm được nghiên cứu ứng dụng làm ổ trục. Đến Đại chiến thế giới thứ hai, việc nghiên cứu ứng dụng hợp kim nhôm chống ma sát càng được tăng cường. Ưu điểm của hợp kim ổ trục loại này là trọng lượng riêng nhỏ, độ bền khá cao và tính chống ăn mòn tốt. Ngoài ra do mođun đàn hồi thấp, hợp kim ổ trục trên cơ sở nhôm có tính chạy mài tốt và xu hướng quá tải nhỏ. Ưu điểm nổi bật của hợp kim ổ trục từ hợp kim nhôm là nhiệt độ làm việc thấp do độ dẫn nhiệt lớn.

1.2.7.1. Phân loại

Căn cứ vào tổ chức, người ta phân hợp kim nhôm chống ma sát thành hai nhóm: nhóm I và nhóm II.

Trong bảng 1.32 trình bày thành phần và ký hiệu một số hợp kim nhôm chống ma sát.

1.2.7.2. Hợp kim nhôm chống ma sát nhóm I

Hợp kim nhóm I chủ yếu dùng chế tạo ổ trục dạng đơn, không ghép với kim loại khác. Do vậy nó cần độ bền, độ cứng khá cao. Thoả mãn điều kiện này, thành phần của hợp kim nhóm I có các nguyên tố hóa bền dung dịch rắn α và tạo các pha cứng dạng hợp chất liên kim loại. Tổ chức của hợp kim nhôm chống ma sát nhóm I gồm nền α được hóa bền và các pha trung gian có độ cứng tương đối cao.

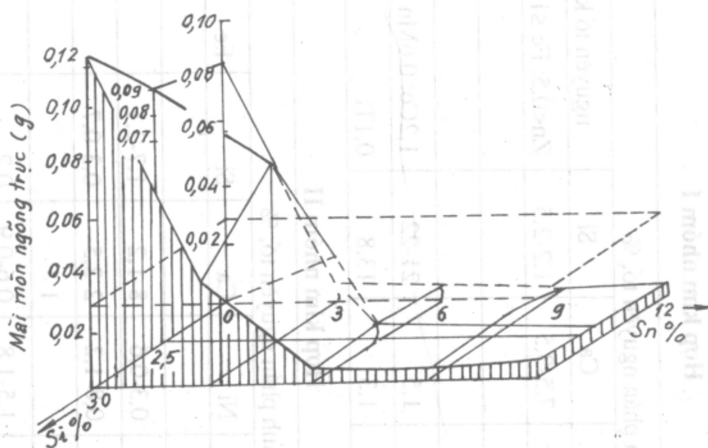
Nhược điểm của hợp kim nhóm này là khả năng chống mài mòn nhỏ, tính dính xước khi tải trọng nặng khá cao và làm mòn ngõng trục mạnh. Trong số các hợp kim nhóm I, ACM được ứng dụng rộng rãi nhất.

1.2.7.3. Hợp kim nhôm chống ma sát nhóm II

Khác với hợp kim nhóm I, hợp kim nhóm II chứa các nguyên tố có nhiệt độ chảy thấp như Sn, Pb và Cd. Tổ chức của hợp kim nhóm II ngoài

pha α và các pha liên kim loại cứng còn các pha mềm như Sn, Cd, Pb.... Trong quá trình làm việc, pha mềm tạo ra lớp màng bọc quanh ngõng trục, có tác dụng giảm bớt hệ số ma sát và độ mài mòn của cả đôi: trục - ổ.

Biết rằng, với hàm lượng Sn khoảng 3% đã tạo được màng bảo vệ trên ngõng trục. Nhưng khả năng chống mài mòn chỉ tăng lên rõ rệt khi hàm lượng Sn vượt 6%. Trên hình 1.57 chỉ rõ quan hệ giữa thành phần Sn và Si với độ mài mòn.



Hình 1.57. Sự thay đổi độ mài mòn ngõng trục phụ thuộc vào hàm lượng Sn và Si trong hợp kim.

Ngày nay, người ta có xu hướng thay thế Sn đắt tiền bằng Pb. Chì (Pb) không tan trong nhôm và thiên tích mạnh; do vậy công nghệ đưa Pb vào hợp kim thay Sn khá phức tạp. Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, hợp kim chứa khoảng 15% Pb có khả năng chống kết bó khi làm việc tốt hơn hợp kim chứa 20%Sn.

Bảng 1.32. Thành phần và ký hiệu một số hợp kim chống ma sát trên cơ sở nhôm

Hợp kim nhóm I

Hợp kim	Thành phần nguyên tố, %						HB	σ_b, MPa	δ, %
	Ni	Mg	Sb	Ca	Si	nguyên tố khác			
Alcuxin				7,5-9,5	1,2-2,5	Zn<0,5; Fe ≤1,8	70	160	0,7
ACM		0,3-0,7	3,5-4,5				28,6	84	29,4
AH 2,5	2,7-3,3						33	140	23,2
KS 200	1,5	0,5		1,5	21-22	1.2Co; 0.6Mn	120	190	
KS 1275	1,0	1,0		1,3	13,8	0,1Ti	125	300	-

Hợp kim nhóm II

Hợp kim	Thành phần nguyên tố, %									HB	σ_b, MPa	δ, %
	Pb	Sn	Sb	Mg	Ni	Ca	Si	Fe	Cd			
ACC 6-5	4-5		5-6	0,5-0,6						31,4	81	13,9
A03 - 1		2,0-4,0			0,3-0,6	8-1,2	1,7-2,1			40	110	2
A09 - 2		9-10			0,8-1,2	2-2,5	0,3-0,7			50	155	10
A09 - 1		9-10				1				28	80	18
RRAC9 (Anh)		5,5-7		0,7-1	1,5-1,8	0,6-0,9	0,2			55	100	10
750 (Mỹ)		6,5			1	1				40	155	12
Moren 400 (Mỹ)							1,5-4,8		0,7-1,4	45	118	24

Lĩnh vực ứng dụng hợp kim nhôm chống ma sát ngày càng mở rộng. Từ các hợp kim A03-1; A09-1; A09-2b; ACM; AH2,5 người ta chế tạo các lót trục dạng bimetan hoặc các ổ đơn dùng trong máy kéo, ôtô, các động cơ tàu thuỷ và các máy móc vận tải khác.

CHƯƠNG 2

MAGIE VÀ HỢP KIM MAGIE

2.1. LÝ THUYẾT CHUNG VỀ MAGIE VÀ HỢP KIM MAGIE

2.1.1. Khái niệm chung

Magie là một trong số các kim loại được tách ra ở dạng nguyên chất vào nửa đầu thế kỷ 19 (1829).

Mãi đến những năm 30 của thế kỷ 20, các vấn đề kỹ thuật luyện magie với quy mô công nghiệp mới được giải quyết.

Magie có nhiều tính chất thỏa mãn các yêu cầu của vật liệu kết cấu dùng trong hàng không.

Khối lượng riêng của magie nhỏ, bé hơn khoảng 1,6 lần so với nhôm, 4,5 lần so với sắt, 5 lần so với đồng, điều đó đảm bảo độ bền riêng của magie cao.

Magie và hợp kim của nó có khả năng giảm chấn, tự hãm và tắt rung động. Tính chất này rất phù hợp với vật liệu làm máy bay. Dưới tác dụng của tải trọng rung, độ bền riêng của hợp kim magie lớn hơn khoảng 100 lần so với đura và 20 lần so với thép.

Tính gia công cắt gọt của magie rất tốt, tiêu hao năng lượng cho quá trình này nhỏ.

Trữ lượng của magie trong vỏ trái đất tương đối nhiều, thứ ba sau Al và Fe.

Nhược điểm của magie là tính dẻo thấp, mođun đàn hồi pháp tuyến nhỏ, tính hàn và tính đúc kém.

So với nhôm và hợp kim nhôm, magie và hợp kim magie có tính ổn định chống ăn mòn kém hơn.

Ở nhiệt độ cao, magie tương tác mạnh với các khí, đặc biệt với oxy. Điều này gây khó khăn rất lớn cho quá trình nấu luyện và gia công nóng loại vật liệu này. Chính vì vậy mà sản lượng và ứng dụng của magie còn ở quy mô khá nhỏ so với sự phổ biến của nó trong thiên nhiên.

2.1.2. Đặc điểm của magie nguyên chất

Magie thuộc nhóm II bảng tuần hoàn Mendeleev.

Cấu hình điện tử của magie có dạng: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

Các tính chất vật lý quan trọng của magie trình bày trong bảng 1.1 chương 1.

Magie không có chuyển biến thù hình. Nó luôn tồn tại ở một kiểu mạng tinh thể sáu phương xếp chặt (A_3) với tỷ số c/a = 1,6235 gần trùng với giá trị lý thuyết (1,633).

Magie có độ bền, độ dẻo nhỏ và thể hiện tính dị hướng rõ rệt.

Độ hoạt tính hóa học của magie khá lớn. Bắt đầu từ 475^0C, nó bị oxy hoá mạnh và khi nung đến $550 \div 600^0C$, magie bốc cháy.

Màng oxyt MgO có tính bảo vệ kém. Vì vậy magie bị ăn mòn trong hầu hết các axit và dung dịch điện phân.

Điện thế điện cực của Mg thấp nên khi ghép đôi với kim loại khác, Mg bị ăn mòn mạnh.

Tạp chất như Fe, Cu, Co, Si, Ni làm xấu thêm khả năng chống ăn mòn của Mg. Ngược lại Zn, Mn làm tăng khả năng chống ăn mòn của kim loại này. Berili có tác dụng tốt, ngăn cản xu hướng tự bốc cháy của Mg khi nung lên nhiệt độ cao.

2.1.3. Đặc điểm công nghệ sản xuất bán thành phẩm

Công nghệ sản xuất các bán thành phẩm từ magie khá phức tạp, do Mg bị oxy hoá mãnh liệt và tự bốc cháy ở nhiệt độ cao. Khi nấu luyện cần phải bao phủ bề mặt kim loại lỏng bằng lớp xỉ bảo vệ. Ngay cả lúc rót

khuôn, để tránh oxy hoá dòng kim loại, cũng phải dùng phương pháp bảo vệ đặc biệt.

Hỗn hợp làm khuôn đúc Mg và hợp kim Mg cần được pha trộn thêm muối floritamon, oxyt brom, v.v... để chống oxy hoá kim loại trong quá trình kết tinh.

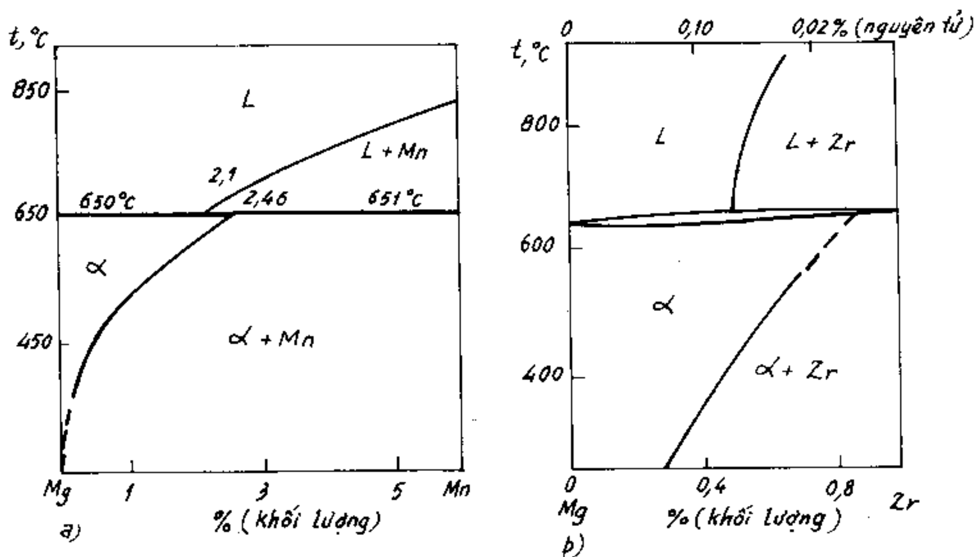
Biến dạng magie được tiến hành ở nhiệt độ cao, tốc độ nhỏ.

Sau khi biến dạng, bán thành phẩm có tính dị hướng. Sự chênh lệch các chỉ tiêu cơ tính theo các phương khác nhau có thể đạt tới 30 - 40%.

Magie có tính hàn tốt. Độ bền mối hàn tiêu chuẩn khá cao, có thể đạt tới 0,9 độ bền kim loại cơ sở.

2.1.4. Tác dụng của magie với nguyên tố hợp kim và tạp chất

Trong bảng tuần hoàn, magie nằm ở giữa các kim loại kiềm và kim loại chuyển tiếp điển hình.

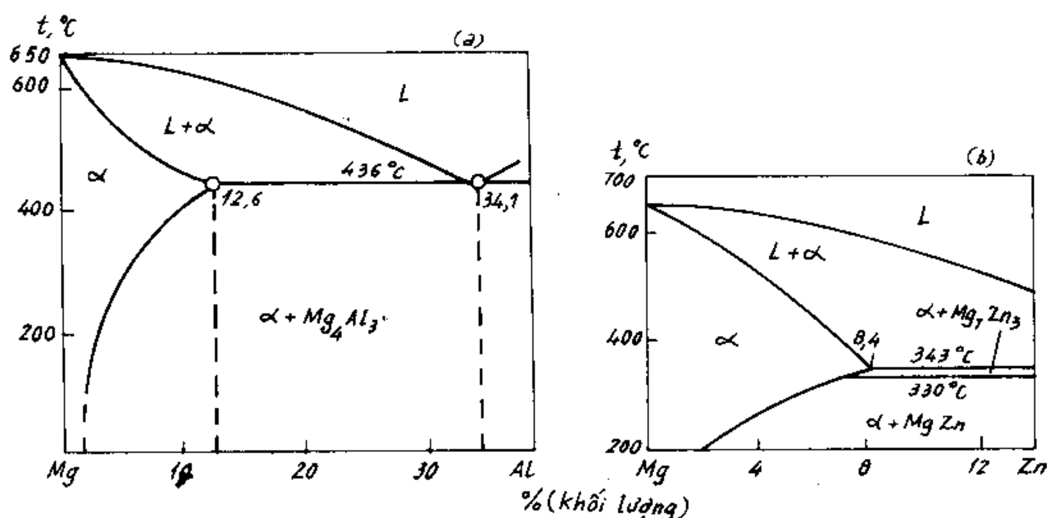


Hình 2.1. Giản đồ pha Mg-Mn (a) và Mg-Zr (b).

Magie hầu như không hòa tan trong các kim loại kiềm (Na, K, Rb, Cs) và kim loại chuyển tiếp (V, Nb, Fe, Ta, W, Mo) ở cả thể lỏng và thể rắn.

Độ hòa tan của magie trong các kim loại chuyển tiếp Mn, Ti, Zr rất nhỏ. Giản đồ pha hai cấu tử Mg-Mn và Mg-Zr được trình bày trên hình 2.1

Các nguyên tố Al, In, Ga, Zn, Pb, Bi, Sn v.v... có thể tương tác với Mg theo giản đồ pha dạng cùng tinh, (hình 2.2).



Hình 2.2. Giản đồ pha hệ Mg-Al (a) và Mg-Zn (b).

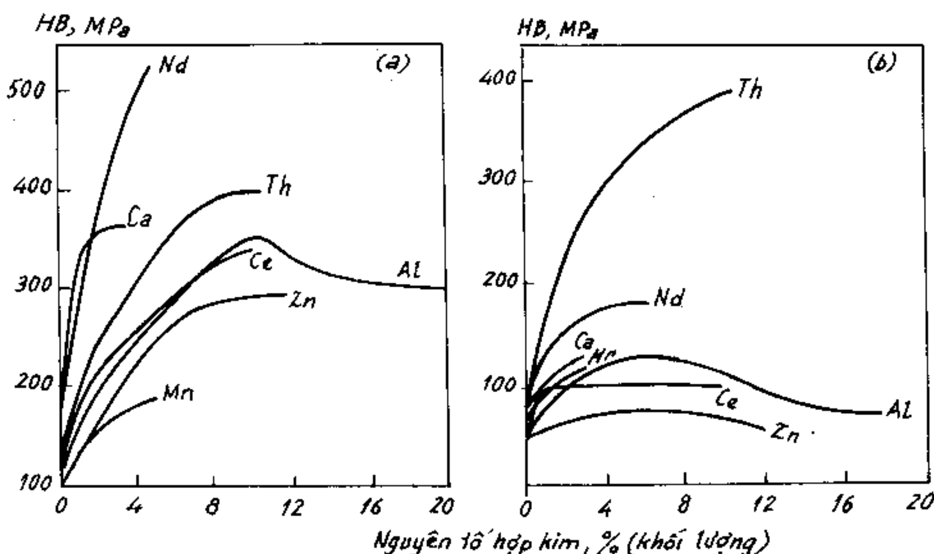
Nguyên tố duy nhất có khả năng hòa tan vô hạn vào Mg là Cd. Sở dĩ như vậy là vì mạng tinh thể, bán kính nguyên tử và một số tính chất điện hoá của hai nguyên tố này rất giống nhau.

Khi tương tác với các nguyên tố nhóm IVA, Mg có thể tạo ra các hợp chất tuân theo quy luật hoá trị. Ví dụ:

Mg_2Si; Mg_2Ge; Mg_2Sn; Mg_2Pb ...

Ngược lại, khi tác dụng với các kim loại nhóm IA, IIA, IIIA Mg sẽ tạo các pha trung gian không tuân theo quy luật hoá trị.

Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến cơ tính của Mg phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần, (hình 2.3).



Hình 2.3. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến độ cứng của Mg ở các nhiệt độ khác nhau a. 150°C, b. 250°C.

Ở nhiệt độ thường, các nguyên tố xeri (Ce), neođim (Nd) và canxi (Ca) gây hóa bền Mg mạnh nhất, còn Al, Zn, Mn ở mức độ nhỏ hơn.

Neđim, thori là những nguyên tố có tác dụng nâng cao độ bền nóng của hợp kim Mg. Trong đó, Nd có ảnh hưởng tốt ở vùng nhiệt độ $100 \div 200^0C$, còn ở vùng nhiệt độ cao hơn $250 \div 300^0C$ thì Th tỏ ra trội hơn cả, hình 2.3.

Trong thực tế, mặc dù hiệu quả hóa bền của Zn, Al không lớn, nhưng vì sẵn và rẻ, các nguyên tố này vẫn được sử dụng rộng rãi để hợp kim hóa Mg.

2.1.5. Gia công nhiệt luyện hợp kim magie

Magie không có chuyển biến thù hình, vì vậy quá trình nhiệt luyện hợp kim magie có nhiều điểm giống với hợp kim nhôm.

Các công trình nghiên cứu cơ bản xác nhận rằng, hệ số khuếch tán của phần lớn các nguyên tố hợp kim trong Mg khá nhỏ.

Do đặc điểm này, thời gian giữ nhiệt khi nung trong các qui trình nhiệt luyện hợp kim magie cần phải dài.

Những dạng nhiệt luyện phổ biến của hợp kim Mg là: ủ, tôi và hóa già.

2.1.5.1. Ủ hợp kim magie

Phụ thuộc vào mục đích cụ thể, hợp kim magie có thể được ủ theo các chế độ như ủ đồng đều hóa, ủ kết tinh lại và ủ khử ứng suất.

a) Ủ đồng đều hóa

Mục đích của dạng ủ này là khử bỏ thiên tích và trạng thái không cân bằng của tổ chức nhận được do kết tinh nhanh. Tốc độ nung khi ủ cần đảm bảo đủ chậm. Với các hợp kim đặc biệt, thành phần gồm nhiều nguyên tố, cần áp dụng chế độ nung phân cấp.

Ví dụ hợp kim МЛ5 (8,5%Al; 0,5%Zn; 0,3%Mn) lúc đầu được nung nóng ở $370 \div 380^0$C trong 3 giờ, sau đó giữ nhiệt ở 415^0C để khuếch tán đồng đều thành phần.

b) Ủ kết tinh lại

Nhiệt độ kết tinh lại của magie có độ sạch cao khoảng 150^0C, còn của hợp kim magie khoảng $250 \div 280^0$C.

Do vậy ủ kết tinh lại hợp kim magie thường tiến hành ở 350^0C.

Nhiệt độ ủ cao hơn nữa sẽ làm to hạt. Sau khi ủ kết tinh lại, độ bền giảm, độ dẻo tăng, mức độ dị hướng các tính chất cũng giảm xuống.

c) Ủ khử ứng suất

Ủ loại này thường tiến hành ngay sau khi biến dạng. Nhiệt độ ủ thường chọn thấp hơn nhiệt độ kết tinh lại. Dưới tác dụng của ứng suất dư, chi tiết có thể bị cong, vênh. Ủ khử ứng suất chính là để khử bỏ hiện tượng này.

2.1.5.2. Tôi hợp kim magie

Mục đích của tôi hợp kim magie là tạo ra dung dịch rắn quá bão hòa các nguyên tố hợp kim.

Do hệ số khuếch tán trong Mg nhỏ, nên thời gian giữ nhiệt khi tôi cần phải dài để tạo ra dung dịch rắn đồng nhất.

Môi trường làm nguội khi tôi hợp kim Mg thường là không khí. Trong một số trường hợp người ta dùng nước nóng.

2.1.5.3. Hóa già hợp kim magie

Chế độ hóa già tự nhiên nói chung không áp dụng cho hợp kim magie vì sự phân hóa dung dịch rắn quá bão hòa α hầu như không xảy ra ở nhiệt độ thường.

Để tiết pha hóa bền, cần phải tiến hành hóa già nhân tạo.

So với hợp kim nhôm, thời gian hóa già hợp kim magie dài hơn.

Hiệu quả tăng bền khi hóa già hợp kim magie không cao lắm, khoảng $20 \div 35\%$.

Từ những kết quả nghiên cứu quá trình hóa già hợp kim Mg - Al rút ra các nhận xét sau:

- Hiệu quả hóa bền cực đại khi hóa già đạt được ở nhiệt độ $175 \div 190^0C$ trong khoảng $6 \div 16$ giờ.

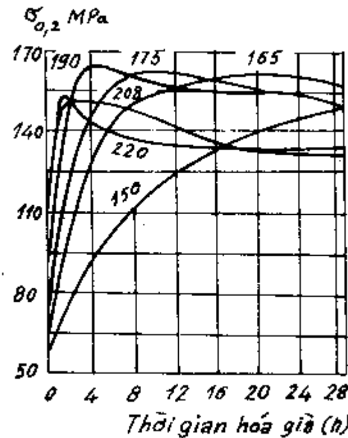
Độ bền (σ_b) trong trường hợp này tăng khoảng $10 \div 20MPa$; giới hạn chảy ($\sigma_{0,2}$) tăng khoảng $60 \div 100MPa$; độ dãn dài tương đối giảm từ $12 \div 13\%$ xuống còn $5 \div 6\%$.

- Động học phân hóa dung dịch rắn α quá bão hòa của hợp kim Mg - Al đơn giản, không quan sát thấy các quá trình phức tạp như trong trường hợp hóa già hợp kim Al - Cu.

Quá trình tiết pha γ bắt đầu từ biên giới hạt, sau phát triển vào vùng trong hạt. Ban đầu pha γ có dạng tấm, định hướng tinh thể tương ứng với nền. Bề mặt tấm γ song song với mặt (0001) của nền.

- Sự tích tụ, lớn lên của pha γ dẫn tới thải bền.

Quá trình lớn lên của γ bắt đầu khi phân hóa α chưa kết thúc. Vì vậy độ bền cực đại của hợp kim đạt được ngay ở thời điểm khi mà quá trình tiết pha γ còn đang xảy ra, (hình 2.4).



Hình 2.4. ảnh hưởng của thời gian hóa già hợp kim МЛ6 ở các nhiệt độ khác nhau đến cơ tính của nó.

2.2. CÁC HỢP KIM MAGIE CÔNG NGHIỆP

2.2.1. Phân loại hợp kim magie

Có nhiều cách phân loại hợp kim magie.

Khi căn cứ vào phương pháp sản xuất bán thành phẩm, người ta chia hợp kim magie ra làm hai loại:

- Hợp kim biến dạng.
- Hợp kim đúc.

Về mặt ký hiệu, theo tiêu chuẩn nhà nước Liên bang Nga, hợp kim magie biến dạng ký hiệu bằng chữ MA, trong khi đó hợp kim magie đúc ký hiệu bằng chữ MЛ.

Căn cứ vào lĩnh vực sử dụng, hợp kim magie chia thành:

- Hợp kim có công dụng thông thường.
- Hợp kim có độ bền cao.
- Hợp kim bền nóng.

Căn cứ vào khả năng tăng bền khi gia công nhiệt luyện, người ta chia hợp kim magie thành:

- Hợp kim không hóa bền được bằng nhiệt luyện.
- Hợp kim hóa bền được bằng nhiệt luyện.

Dưới đây trình bày thành phần, tổ chức và tính chất của megie kỹ thuật và một số hợp kim magie theo các tiêu chuẩn phân loại trên.

2.2.2. Magie kỹ thuật

Cơ tính của magie kỹ thuật phụ thuộc vào trạng thái gia công và lượng tạp chất.

Magie đúc có cơ tính nhỏ: $\sigma_b = 100 \div 130$MPa, $\sigma_{0,2} = 20 \div 30$MPa, $\delta = 6 \div 8\%$, $\psi = 9 \div 10\%$, HB = 30.

Sau khi biến dạng và ủ, cơ tính của magie tăng lên: $\sigma_b = 180$MPa, $\sigma_{0,2} = 98$MPa, $\delta = 15 \div 17\%$, HB = 40.

So với nhôm, hiệu quả tăng bền do biến cứng của magie kém hơn.

Magie có độ bền nóng nhỏ. Giữ 100h ở 300^0C, độ bền của magie sẽ không lớn hơn 10MPa.

Trong bảng 2.1. trình bày thành phần, ký hiệu một số loại magie kỹ thuật của Liên bang Nga.

Bảng 2.1. Thành phần, ký hiệu một số loại magie kỹ thuật

Ký hiệu	Mg, %	Tạp chất, % (không lớn hơn)							
		Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Cl	Tổng cộng
MΓ96	99,96	0,004	0,005	0,002	0,002	0,006	0,004	0,003	0,03
MΓ95	99,95	0,004	0,005	0,007	0,003	0,007	0,01	0,005	0,035
MΓ90	99,90	0,04	0,01	0,001	0,005	0,02	0,04	0,005	0,1

Tạp chất thường có trong magie là Al, Fe, Si, Na, K, Cu, Ni.

Nhôm hầu như không gây tác hại vì nó chủ yếu tan trong dung dịch rắn α.

Fe, Na, K hầu như không tương tác với Mg.

Dù hàm lượng rất nhỏ, chúng cũng tồn tại độc lập, tiết ra ở biên giới hạt. Tổ chức này làm giảm độ dẻo và tính ổn định chống ăn mòn của magie rất mạnh.

Si, Cu, Ni hầu như không tan trong α nhưng có thể tác dụng với Mg tạo ra các pha Mg_2Si; Mg_2Cu; Mg_2Ni. Các pha này thuộc loại pha Laves, không tan trong α và tồn tại theo biên giới hạt ở dạng cùng tinh. Chúng gây ảnh hưởng xấu, làm giảm mạnh tính ổn định chống ăn mòn của Mg.

Nói chung, vì cơ tính kém, Mg ở dạng nguyên chất ít được dùng làm vật liệu kết cấu.

Trong công nghiệp, chủ yếu người ta ứng dụng hợp kim Mg.

Sau đây khảo sát một số hợp kim magie điển hình.

2.2.3. Hợp kim magie biến dạng

Hợp kim magie biến dạng chủ yếu được tạo ra trên các hệ sau:

Mg - Mn, Mg - Al - Zn, Mg - Zn - Zr, Mg - Mn - Nd, Mg - Mn - Ce, Mg - Nd - Mn - Ni, Mg - Th - Mn, Mg - Al - Cd - Ag, Mg - Mn - Th - Nd.

Thành phần hoá học của một số hợp kim thuộc các hệ này được trình bày ở bảng 2.2.

2.2.3.1. Hợp kim hệ Mg - Mn

Mangan và magie tương tác với nhau theo giản đồ pha có phản ứng bao tinh, (hình 2.1.a).

Độ hòa tan lớn nhất của mangan trong magie là 2,46% ở 651^{0}C. Khi hạ nhiệt độ, độ hòa tan này giảm đi rất mạnh, đến 200^{0}C còn khoảng 0,8% và ở nhiệt độ thường, hầu như không đáng kể. Hợp kim Mg - Mn tương tự như hợp kim Al - Mn không hóa bền được bằng gia công nhiệt luyện.

Ở nhiệt độ thường, mangan hầu như không ảnh hưởng đến độ bền của magie, nhưng làm giảm độ dẻo.

Mangan đưa vào hợp kim magie khi nấu luyện, gây ảnh hưởng tốt đến khả năng ổn định chống ăn mòn.

Sở dĩ như vậy vì mangan có tác dụng khử sắt (Fe) - nguyên tố thúc đẩy ăn mòn magie.

Các hợp kim điển hình của hệ này gồm MA1 và MA8, thành phần hóa học của chúng được trình bày trong bảng 2.2.

Hợp kim MA1 được dùng để sản xuất các chi tiết chịu lực nhỏ nhưng cần độ dẻo công nghệ lớn để biến dạng.

Tính hàn của hợp kim này tốt, khả năng chống ăn mòn của nó khá cao.

Hợp kim này thường được sử dụng ở trạng thái ủ. Chế độ ủ được trình bày ở bảng 2.3.

Hợp kim MA20 ngoài Zn còn có Ce nên trong tổ chức xuất hiện pha Mg_9Ce rất phân tán. Trong quá trình kết tinh hợp kim, Ce gây biến tính làm nhỏ hạt. Nhờ vậy, hợp kim MA20 và các hợp kim magie chứa Ce thường có độ bền tương đối lớn và độ dẻo cao.

Bảng 2.2. Ký hiệu và cơ tính một số hợp kim magie

Ký hiệu	Hệ thống	Thành phần hóa học, %				Dạng bán thành phẩm	Cơ tính		
		Al	Zn	Mn	nguyên tố khác		σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %
MA1	Mg-Mn	-	-	1,5-2,5	-	Thỏi ép	250	130	6
MA2	Mg-Al-Zn	3,0-4,0	0,2-0,8	0,15-0,5	-	Thỏi ép	280	180	10
MA2-1		3,8-5,0	0,3-1,5	0,3-0,7	-	Thỏi ép	280	180	12
MA5		7,8-9,2	0,2-0,8	0,15-0,5	-	Thỏi ép	310	220	8
MA20	Mg-Zn-Ce	-	1,0-1,5		0,15-0,35Ce	Tấm ủ	260	180	20
MA14	Mg-Zn-Zr	-	5,0-6,0	-	0,3-0,9Zr	Thỏi hóa già	340	290	9,5
MA11	Mg-Nd-Mn-Ni	-	-	1,5-2,5	2,5-4,0Nd 0,1-0,25Ni	Thỏi hóa già	280	140	10
MA13	Mg-Th-Mn	-	-	0,4-0,8	1,7-2,5Th	Tấm hóa già	240	180	60

Bảng 2.3. Chế độ gia công nhiệt luyện hợp kim Mg biến dạng

Ký hiệu hợp kim	Ký hiệu chế độ nhiệt luyện	Tôi		Hóa già		Ủ	
		t^{0}C	τ giữ, h	t^{0}C	τ giữ, h	t^{0}C	τ giữ, h
MA1	T2	-	-	-	-	340-400	0,5-2
MA2	T2	-	-	-	-	350-400	3-5
MA2-1	T2	-	-	-	-	250-350	0,5-2
MA 5	T2	-	-	-	-	350-380	28
MA14	T2	-	-	-	-	300-350	2-4
	T1	-	-	160-180	10-16	-	-
MA11	T2	-	-	-	-	350	1
	T6	480-500	4	175	24	-	-
MA13	T2	-	-	-	-	400	
	T6	550-570	1	200	16	-	

2.2.3.2. Hợp kim hệ Mg - Al - Zn

Al và Zn đều là các nguyên tố có độ hoà tan tương đối lớn trong magie.

Độ hòa tan cực đại của Al trong Mg khoảng 12,7%, còn Zn khoảng 8,4%.

Khi tan trong Mg, Al và Zn gây hóa bền dung dịch rắn tương đối mạnh.

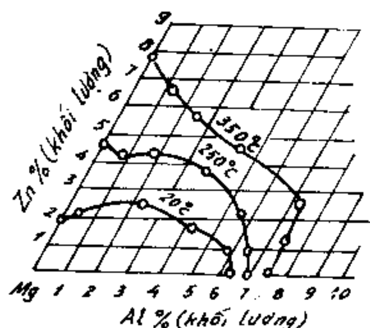
Độ hòa tan của các nguyên tố này trong Mg giảm xuống khi hạ nhiệt độ (hình 2.5).

Với đặc điểm này, các hợp kim hệ Mg - Al - Zn có thể nhiệt luyện hóa bền.

Các pha hóa bền chủ yếu gồm γ (Mg_4Al_3) và T($Mg_3Zn_3Al_2$).

Hàm lượng trung bình của các nguyên tố hợp kim chủ yếu trong hệ này như sau:

Al: 4 ÷ 8%; Zn: 0,2 ÷ 1,5%; Mn: 0,15 ÷ 0,5%



Hình 2.5. Đường cong hoà tan đồng thời Al - Zn trong Mg.

Hàm lượng nhôm vượt quá giới hạn trên sẽ làm độ dẻo của hợp kim ở cả trạng thái nóng và nguội giảm xuống (hình 2.6).

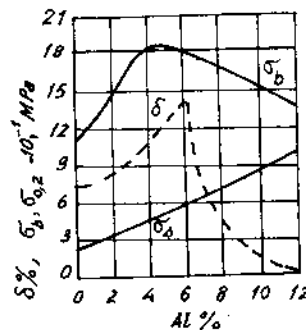
Nhôm gây ảnh hưởng xấu đến tính ổn định chống ăn mòn và khi tăng hàm lượng nhôm, xu hướng ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất tăng lên.

Kẽm vừa hóa bền vừa tăng độ dẻo của hợp kim.

Khi vượt quá một giới hạn cho phép nào đó, kẽm sẽ làm giảm độ dẻo công nghệ của magie.

Đối với tính ổn định chống ăn mòn, kẽm hầu như không ảnh hưởng.

Để cải thiện khả năng chịu đựng môi trường hoạt tính, người ta đưa thêm vào các hợp kim hệ này một lượng nhỏ mangan.



Hình 2.6. Ảnh hưởng của Al đến cơ tính các hợp kim Mg - Al đúc.

Những hợp kim thông dụng của hệ Mg - Al - Zn là MA2, MA2-1, MA5, thành phần hoá học của chúng được trình bày trong bảng 2.2.

Tổ chức của MA2 gồm dung dịch α đồng nhất có độ dẻo cao. Hợp kim này được dùng để chế tạo các chi tiết chịu rèn, dập nóng.

So với MA2, hợp kim MA2-1 có hàm lượng nguyên tố hợp kim cao hơn do vậy cơ tính cao hơn. Tính hàn của MA2-1 khá tốt. Người ta không nhiệt luyện hoá bền hợp kim này vì hiệu quả nhận được không đáng kể do hàm lượng nhôm bé (< 8%).

Nhược điểm của MA2-1 là có xu hướng ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất.

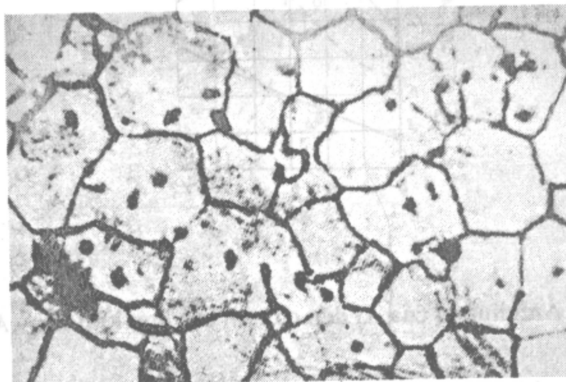
So với những hợp kim cùng hệ, mức độ hợp kim hóa của MA5 cao hơn (bảng 2.2).

Ở trạng thái ủ, tổ chức của hợp kim này gồm α và các phần tử pha γ (Mg_4Al_3) phân bố đồng đều, (ảnh 2.1).

Hợp kim MA5 có giới hạn chảy xấp xỉ đura Д1.

Giống như hợp kim nhôm, các hợp kim magie sau biến dạng có tính dị hướng mạnh. Theo phương vuông góc với hướng biến dạng, độ bền có giá trị cao nhất.

So với hợp kim nhôm, giới hạn mỏi của các hợp kim magie hệ này nhỏ hơn và độ nhạy cảm với vết nứt lớn hơn.



Ảnh 2.1. Tổ chức tế vi ở trạng thái ủ của hợp kim MA5 (8%Al, 0,4%Mn, 0,8%Zn còn lại là Mg) trên biên giới và bên trong hạt dung dịch rắn α thấy có các phần tử hợp chất Mg_4Al_3.

x200

2.2.3.3. Hợp kim hệ Mg - Zn - Zr

Trong hệ này, Zn đóng vai trò nguyên tố hóa bền, ziriconi (Zr) gây tác dụng biến tính, làm nhỏ hạt, nâng cao độ bền, độ dẻo và cải thiện tính chống ăn mòn.

Hợp kim hệ này có thể hóa bền bằng nhiệt luyện. Do tốc độ phân hóa chậm, hợp kim sau khi cán nóng, làm nguội ngoài không khí vẫn nhận được dung dịch rắn quá bão hòa.

Chế độ nhiệt luyện được trình bày trong bảng 2.3.

Sau nhiệt luyện hóa bền, hợp kim MA14 có các chỉ tiêu cơ tính khá cao như sau:

$$\sigma_b = 340MPa;\ \sigma_{0,2} = 290MPa;\ \delta = 9\%$$

Hợp kim MA14 có độ bền nóng tương đối cao. Ở 250^0C độ bền của hợp kim vẫn giữ được giá trị lớn hơn 100MPa.

Hợp kim MA14 không nhạy cảm với ăn mòn nứt.

Nhược điểm của hệ hợp kim này là các tính chất công nghệ, đặc biệt là tính hàn kém.

Khi gia công áp lực, hợp kim này dễ bị nứt. Quy trình nấu luyện hợp kim khá phức tạp vì Zr nóng chảy ở nhiệt độ rất cao.

2.2.3.4. Hợp kim hệ Mg - Nd - Mn - Ni và Mg - Th - Mn

Thành phần hoá học của một số hợp kim thông dụng thuộc các hệ này được trình bày trong bảng 2.2.

Về tổ chức, các hợp kim này ngoài dung dịch rắn α còn có những pha khác như: Mg_4Th, Mg_9Ce và Mg_9Nd. Tất cả các hợp kim trên thuộc nhóm hợp kim Mg bền nóng. Khả năng chịu gia công biến dạng và tính hàn của chúng tốt.

Nhược điểm của những hợp kim này là có xu hướng nhạy cảm với ăn mòn dưới tác dụng của ứng suất, quy trình nấu luyện phức tạp vì Th độc.

Hợp kim MA13 có thể làm việc lâu dài ở 350^0C, còn hợp kim MA11 - ở 250^0C.

Hợp kim MA11 và MA13 cần được nhiệt luyện hóa bền. Chế độ nhiệt luyện trình bày trong bảng 2.3.

Hợp kim MA13 chứa Th độc, do vậy khi sử dụng và gia công cần phải tuân theo quy định về an toàn.

Một trong những phương hướng đang thu hút sự quan tâm hiện nay là nghiên cứu chế tạo và ứng dụng các hợp kim trên cơ sở hệ Mg - Li.

Các hợp kim này có hai ưu điểm cơ bản là:

- Nhẹ, vì Li có tỷ trọng nhỏ hơn cả Mg (khối lượng riêng bằng $0,53g/cm^3$).

- Độ dẻo rất cao, khả năng gia công biến dạng tốt.

Phụ thuộc vào hàm lượng nguyên tố hợp kim, tổ chức hợp kim Mg - Li có thể có một pha α khi (< 5,7%Li), hai pha (α + β) - (từ 5,7 - 10,4%Li) và một pha β (> 10,4%Li).

Thành phần, tính chất của các hợp kim thí nghiệm được trình bày ở trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Thành phần và tính chất các hợp kim thí nghiệm hệ Mg - Li

Ký hiệu hợp kim	Thành phần,% (Mg còn lại)					Khối lượng riêng, g/cm^3	E, MPa	Cơ tính		
	Li	Al	Mn	Zn	Sn			σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %
И MB1 (α)	5	5	0,4	1	1	1,62	44000	310	230	9
И MB2 (α + β)	8	5	0,4	1	(4Cd)	1,58	44500	250	200	20
И MB3 (β)	14			5	0,25	1,38	45000	190	160	30

Các hợp kim Mg - Li có mođun đàn hồi và giới hạn chảy khi nén cao hơn so với hầu hết các hợp kim Mg không chứa Li.

Tính ổn định chống ăn mòn của hệ hợp kim này thoả mãn yêu cầu công nghiệp.

Nhược điểm của hợp kim hệ Mg - Li là công nghệ chế tạo phức tạp và giá thành đắt.

2.2.4. Hợp kim Mg đúc

Trong thành phần hóa học của hợp kim magie đúc, các nguyên tố hợp kim cơ bản là Zn, Al, Mn, Si, Ce, Zr, Th.

Bảng 2.5. trình bày thành phần của một số hợp kim magie đúc.

Về mặt công nghệ, tính đúc của hợp kim magie kém hơn so với hợp kim nhôm. Để cải thiện cơ tính, người ta sử dụng các kỹ thuật làm nhỏ hạt khi đúc. Ví dụ quá nhiệt hợp kim lỏng trước khi rót khuôn, đưa thêm các

chất đặc biệt như đá phấn, manhedit, clorua sắt (khối lượng ≤ 1% mẻ liệu) hoặc biến tính.

Trong công nghiệp, phổ biến hơn cả là các hợp kim magie đúc hệ Mg - Al - Zn (МЛ4, МЛ5, МЛ6). Tác dụng hóa bền của các nguyên tố hợp kim cơ bản Al, Zn không lớn. Để tăng khả năng chống ăn mòn người ta sử dụng thêm một lượng nhỏ Mn. So với hợp kim nhôm, các hợp kim magie có tính chảy lỏng kém hơn vì chặng nhiệt độ kết tinh của hợp kim này khá lớn (khoảng từ 180 ÷ 250^{0}C). Từ đặc điểm này dẫn tới một số nhược điểm của hợp kim magie đúc như là tổ chức xốp, không sít chặt, cơ tính kém và dễ bị nứt nóng.

Bảng 2.5. Thành phần hóa học một số hợp kim magie đúc (% khối lượng)

Hệ	Ký hiệu	Hàm lượng,% (magie còn lại)					
		Al	Mn	Zn	Zr	Ce	Khác
Mg	МЛ4	5,0-7,0	0,15-0,5	2,0-3,0	-	-	-
	МЛ5	7,5-9,0	0,15-0,5	0,2-0,8	-	-	-
	МЛ6	9,0-10,2	0,15-0,5	0,6-1,2	-	-	-
Mg-Zn-Zr	МЛ8			5,5-5,6	0,7-1,1	0,2-0,8	
	МЛ12			4,0-5,0	0,6-1,1	-	-
	МЛ15	-	-	4,0-5,0	0,7-1,1	-	(0,6-1,2)La
	МЛ17	-	-	7,8-9,2	0,7-1,1	0,2-1,2	(0,03-0,3)Nd
	МЛ18	-	-	7,0-8,0	0,7-1,1	0,4-1,0	(1,0-162)Ag
Mg - đất hiếm - Zr	МЛ9	-	-	-	0,4-1,0	-	(1,9-2,6)Nd; (0,2-0,8)In
	МЛ10	-	-	0,1-0,7	0,4-1,0	-	(2,2-2,8)Nd
	МЛ11	-	-	0,2-0,7	0,4-1,0	-	(2,5-4,0) đất hiếm
	МЛ19	-	-	0,1-0,6	0,4-1,0	-	(1,6-2,3)Nd; (1,4-1,2)Y

Các hợp kim МЛ5, МЛ6 có tính đúc khá tốt, co ngót nhỏ, chảy lỏng khá, xu hướng tạo xốp nhỏ hơn so với các hợp kim magie khác. Từ các hợp

kim này có thể đúc những vật đúc hình dạng phức tạp. Để phân biệt lượng tạp chất, người ta thường bổ sung phía sau ký hiệu chữ OH - lượng tạp chất cao, ПЧ - lượng tạp chất rất nhỏ. Magie có lượng tạp chất càng nhỏ, cơ tính càng cao, đặc biệt là độ dẻo.

Ví dụ, МЛ5ПЧ, МЛ5, МЛ5OH có lượng tạp chất lần lượt là 0,14; 0,5 và 0,7% tương ứng.

Tổ chức sau đúc của МЛ5, МЛ6 là dung dịch rắn α và pha liên kim loại γ (Mg_4Al_3) tiết ra theo biên giới hạt.

Trong trạng thái đúc, các hợp kim МЛ5, МЛ6 tương đối dòn vì sự có mặt của cùng tinh chứa γ (Mg_4Al_3) theo biên giới hạt do kết tinh không cân bằng. Ứng dụng ủ đồng đều hóa ở 415 ÷ 420^{0}C, có thể khử bỏ các cùng tinh không cân bằng này, làm tăng độ dẻo của hợp kim. Để hóa bền bổ sung cho МЛ4, МЛ5, МЛ6, có thể tiến hành hóa già tự nhiên.

So với hệ Mg - Al - Zn, các hợp kim magie đúc hệ Mg - Zn - Zr có những ưu điểm sau:

- độ bền cao hơn;
- cơ tính ít nhạy cảm với kích thước thỏi đúc;
- tỷ lệ $\sigma_{0,2}/\sigma_b$ lớn hơn;
- ảnh hưởng xấu của rỗ xốp đến cơ tính yếu hơn.

Hợp kim điển hình nhất của hệ này là МЛ12. Hợp kim này có độ bền cao, khả năng chống ăn mòn và tính đúc tốt. Sản phẩm đúc từ hợp kim này ít rỗ xốp, có thể được hóa bền bằng quy trình tôi từ 400^{0}C, hóa già nhân tạo ở 150^{0}C trong 50giờ.

Nhờ bổ sung Zr, hợp kim МЛ12 có độ bền nóng cao hơn các hợp kim magie đúc đã nêu ở trên. Nguyên tố hợp kim La với một lượng nhỏ có tác dụng làm tăng độ bền nóng, cải thiện tính hàn, giảm xu hướng tạo nứt nóng và nhạy cảm với rỗ xốp của hợp kim МЛ15. Tuy nhiên độ bền và độ dẻo của МЛ15 nhỏ hơn so với hợp kim МЛ12.

Hàm lượng kẽm càng cao thì độ bền của hợp kim sẽ giảm càng mạnh khi tăng nhiệt độ.

Đối với hợp kim hệ này, Cd có tác dụng nâng cao cơ tính, cải thiện độ dẻo công nghệ, còn Nd, Ag có tác dụng làm tăng thêm độ bền.

Một số hợp kim thuộc hệ Mg - đất hiếm - Zr như МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19 có tính bền nóng cao. Chúng có thể làm việc lâu dài ở 250 - 300^{0}C. Với thời gian ngắn, khả năng làm việc của chúng tăng đến 400^{0}C.

Nguyên tố hợp kim Zr có tác dụng làm nhỏ hạt và tinh luyện hợp kim magie, làm trung hoà tác hại của tạp chất.

Hợp kim МЛ9, МЛ10 có cơ tính cao ở nhiệt độ thường, độ bền nóng lớn, tính đúc nói riêng và tính công nghệ nói chung tốt. Hợp kim МЛ11 được hợp kim hóa bằng Ce - mismetal (75% Ce, còn lại là đất hiếm), về cơ tính ở nhiệt độ thường và độ bền nóng thấp hơn chút ít so với các hợp kim khác cùng nhóm.

Nd và Y hòa tan rất ít vào Mg. Khi có mặt trong các pha liên kim loại, chúng làm tăng nhiệt độ chảy và độ ổn định nóng của các pha này. Hợp kim МЛ19 với sự phân bố đồng đều của các pha liên kim loại chứa Nd và Y sẽ có độ bền nóng cao nhất trong số các hợp kim Mg.

2.2.5. Lĩnh vực ứng dụng magie và hợp kim magie

Phần lớn magie được sử dụng để sản xuất titan bằng phương pháp nhiệt magie. Một phần nữa được dùng làm nguyên tố hợp kim trong các hợp kim nhôm, chỉ còn phần nhỏ được chế tạo thành các vật liệu kết cấu.

Do độ bền quá nhỏ, magie nguyên chất không được dùng để chế tạo các kết cấu, chi tiết.

Hợp kim magie chủ yếu được ứng dụng ở những nơi tại đấy cần độ bền riêng lớn và giảm thiểu khối lượng dụng cụ, máy móc.

Trong hàng không, hợp kim magie được ứng dụng để chế tạo bánh xe và đầu chạc càng máy bay, vỏ các dụng cụ, bơm, hộp truyền động, cửa mái, cửa cabin, các chi tiết của máy bay, tàu lượn. Chế tạo máy bay lên thẳng cũng rất cần đến các hợp kim magie. Từ hợp kim magie người ta còn chế tạo vỏ các tên lửa, rẽ dòng, vỏ bơm, bình nhiên liệu và oxy, các chi tiết gối trụ, cánh, đuôi.

Do thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt nhỏ và thực tế hầu như trơ với uran, hợp kim magie được sử dụng để chế tạo các vỏ bọc chi tiết tỏa nhiệt trong buồng phản ứng hạt nhân.

Các hợp kim magie cũng được ứng dụng trong kết cấu ôtô, đặc biệt là các xe đua (làm bánh xe, carte, nắp, bơm dầu...).

Trong chế tạo dụng cụ, các hợp kim này được dùng chế tạo vỏ và chi tiết của dụng cụ quang học, ống nhòm, thiết bị quay phim, chụp ảnh...

Do khả năng giảm chấn tốt, hợp kim magie được ưu tiên sử dụng để chế tạo giá, hộp xếp, đỡ các thiết bị điện tử trong hỏa tiễn.

CHƯƠNG 3

TITAN VÀ HỢP KIM CỦA TITAN

3.1. LÝ THUYẾT CHUNG VỀ TITAN VÀ HỢP KIM TITAN

3.1.1. Khái niệm chung

Titan được phát hiện khá sớm, vào khoảng năm 1789. Nhưng một thời gian dài, nó không được ứng dụng vì bị coi là kim loại giòn và kém bền.

Mãi đến năm 1925 người ta mới phát hiện ra rằng, chính các tạp chất, đặc biệt là các khí oxy, nitơ và hydro đã làm cho titan giòn. Việc sản xuất ra titan sạch, với quy mô lớn trở thành đòi hỏi cấp thiết.

Năm 1940 xuất hiện phương pháp nhiệt magie tách được titan sạch ra khỏi quặng. Đến năm 1948 phương pháp này được ứng dụng vào sản xuất với quy mô lớn.

Nhịp độ sản xuất titan tăng lên một cách nhanh chóng. Năm 1963 sản xuất 2.100 tấn; đến 1981 tăng lên 55.000 tấn và năm 1996 sản lượng titan thế giới là 66.000 tấn.

Titan có những tính chất quý giá như khối lượng riêng nhỏ, độ bền riêng lớn, khả năng ổn định chống ăn mòn cao. Chính vì vậy, đối với các ngành kỹ thuật hiện đại như hàng không, du hành vũ trụ v.v..., hợp kim titan ngày càng trở nên quan trọng. Trong khoảng nhiệt độ 300 - 600°C, các hợp kim titan là vật liệu ưu việt nhất, bởi vì ở đây, hợp kim nhôm hoặc magie không đủ bền nóng, trong khi đó thép và hợp kim niken lại quá nặng. Titan và hợp kim của nó có tính ổn định chống ăn mòn cao. Triển vọng ứng dụng vật liệu này trong công nghiệp hóa học rất lớn.

Trữ lượng titan xếp hàng thứ tư sau nhôm, sắt và magie. Một trong những nhược điểm của titan là có xu hướng hút khí mạnh và bị giòn hydro.

Giá thành sản xuất titan và hợp kim của nó hiện nay vẫn còn rất đắt do quy trình công nghệ phức tạp.

3.1.2. Tính chất của titan

Titan có số thứ tự nguyên tố là 22 thuộc nhóm 4B trong bảng tuần hoàn Mendeleev. Cấu hình điện tử của nó có dạng: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Như vậy titan thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp với 2 điện tử trong lớp 3d.

Một số tính chất vật lý quan trọng của titan được trình bày trong bảng 1.1 chương 1.

Titan có hai thù hình. Ti_α tồn tại ở dưới 882^0C với kiểu mạng sáu phương xếp chặt, a = 0,29nm, c = 0,486nm, c/a = 1,587.

Ở trên 882^0C tồn tại thù hình Ti_β với kiểu mạng lập phương tâm khối, a = 0,32nm.

Độ bền của titan nhỏ, nhưng độ dẻo của nó khá cao.

Sở dĩ titan dẻo vì khác với Zn hoặc Mg, mạng tinh thể của nó có tỷ số c/a khá nhỏ bằng 1,587. Tỷ số c/a nhỏ, chứng tỏ mật độ sắp xếp của mặt (0001) lớn. Do sự xếp chặt cao của các mặt (0001), làm xuất hiện những hệ trượt mới. Nghiên cứu quá trình trượt của titan, người ta xác nhận rằng, ngoài mặt {0001}, quá trình trượt còn xảy ra theo các mặt $\{10\bar{1}0\}$ và $\{10\bar{1}1\}$.

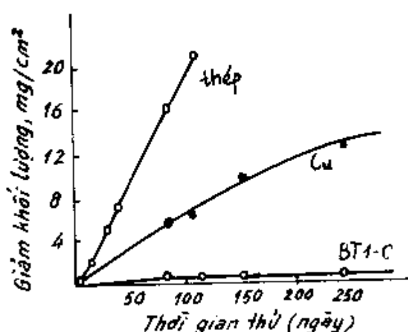
Theo các mặt {0001}, ứng suất trượt tới hạn. τ_{th} = 110MPa. Trong khi đó theo các mặt $\{10\bar{1}0\}$ chỉ cần τ = 50MPa. Trong mọi trường hợp, phương trượt đều là $<11\bar{2}0>$.

Về mặt hóa học, titan là nguyên tố có hoạt tính tương đối lớn. Trong dãy Beketov vị trí của nó nằm giữa Be và Mn. Tuy vậy titan và hợp kim titan rất ổn định trong nhiều môi trường ăn mòn.

Khả năng chống ăn mòn của titan và hợp kim titan nhiều khi còn cao hơn thép không gỉ.

Titan bị ăn mòn mạnh trong HF, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 và một số axit hữu cơ đậm đặc ở nhiệt độ cao. Titan cũng bị ăn mòn trong một số muối và halogen.

Dung dịch kiềm loãng tác dụng yếu với titan. Quá trình ăn mòn trong kiềm tăng lên cùng với sự tăng nồng độ và nhiệt độ. Titan hoàn toàn ổn định trong axit nitric. Nước biển gây ăn mòn titan không đáng kể, (hình 3.1).



Hình 3.1. Ăn mòn Ti trong nước biển.

Sở dĩ titan có tính ổn định chống ăn mòn cao bởi vì nó rất dễ tạo ra trạng thái thụ động hóa. Số liệu bảng 3.1 cho thấy thế và giòng thụ động hóa của titan trong 1mol H_2SO_4 rất nhỏ. Mặt khác, trạng thái thụ động hóa tỏ ra rất bền vững, ngay cả trong dung dịch nước oxy và ion clo với nồng độ bất kỳ.

Như vậy titan tỏ ra ổn định chống ăn mòn cao trong các môi trường hoạt tính chứa tác nhân gây oxy hóa. Các nguyên tố Mo, Zr, Nb, có tác dụng thúc đẩy quá trình thụ động hoá của Ti trong những môi trường axit H_2SO_4, H_3PO_4, HCl...

Quá trình ăn mòn titan xảy ra khá đồng đều. Ở đây hầu như không có xu hướng ăn mòn điểm hoặc ăn mòn biên giới hạt.

Ở vùng nhiệt độ 215 - 550°C, trong các dung dịch muối NaCl, KCl, MgO, NaI, $AgCl_2$... titan bị ăn mòn nứt.

Người ta gọi hiện tượng ăn mòn nứt này là ăn mòn muối.

Ăn mòn muối rất tai hại vì nó làm mất tính ưu việt của hợp kim titan so với các vật liệu khác như thép và nhôm ở vùng 215 ÷ 550°C.

Titan hút khí rất mạnh. Tăng nhiệt độ, quá trình xảy ra càng mãnh liệt.

Bình thường, titan hấp thụ hyđro thông qua hơi H_2O. Khi tương tác với titan, hơi nước phân huỷ, một mặt tạo ra màng oxyt, mặt khác khí hyđro sẽ thấm vào titan qua màng này. Quá trình tương tác giữa titan với hơi H_2O trở nên đáng kể chỉ khi nhiệt độ môi trường cao hơn 500°C.

Bảng 3.1. Độ lớn của dòng và thế thụ động hóa đối với 1 mol H_2SO_4

Kim loại	Dòng thụ động hóa, A/cm^2	Thế thụ động hóa, V
Fe	2.10^{-1}	+ 0,58
Ni	2.10^{-2}	+ 0,15
Cr	3.10^{-2}	+ 0,35
Ti	6.10^{-5}	- 0,25

3.1.3. Đặc điểm công nghệ sản xuất bán thành phẩm

Titan hiện nay chủ yếu được sản xuất bằng phương pháp nhiệt magie. Sản phẩm nhận được bằng phương pháp này chứa nhiều loại tạp chất khác nhau.

Trong bảng 3.2 trình bày thành phần, ký hiệu một số loại titan xốp.

Do tính hút khí mạnh, quá trình nấu luyện titan cần được bảo vệ bằng khí trơ hoặc tiến hành trong chân không. Vật liệu làm khuôn và nồi lò cũng phải sơn phủ bảo vệ để chống sự tác dụng trực tiếp của titan lỏng.

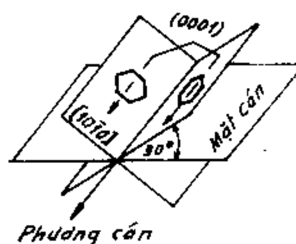
Titan và hợp kim của nó có thể chịu gia công áp lực bằng các phương pháp khác nhau: rèn, dập, cán, v.v...

Biến dạng nóng thường tiến hành trong chặng nhiệt độ 600 ÷ 1050°C.

Phụ thuộc vào phương pháp biến dạng, textua tinh thể hình thành rất khác nhau.

Bảng 3.2. Thành phần hóa học của titan xốp

Ký hiệu	Độ cứng HB, MPa	Tạp chất, % không lớn hơn					
		Fe	Si	C	Cl	N_2	C_2
TГ100	≤ 1000	0,07	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04
TГ105	1010 - 1030	0,08	0,05	0,03	0,08	0,025	0,05
TГ110	1060 - 1100	0,09	0,05	0,03	0,08	0,03	0,05
TГ120	1110 - 1200	0,11	0,15	0,04	0,08	0,03	0,065
TГ130	1210 - 1300	0,13	0,05	0,04	0,10	0,03	0,08
TГ140	1310 - 1400	0,15	0,05	0,05	0,10	0,03	0,08
TГ155	1410 - 1550	0,20	0,08	0,06	0,10	0,04	0,10
TГ170	1560 - 1700	0,20	0,08	0,06	0,12	0,05	-
TГ190	1710 - 1900	0,30	0,10	0,06	0,12	0,06	-
TГM	≥ 1910	-	-	-	-	-	-



Hình 3.2. Textua khi cán trong titan.

Chẳng hạn khi cán, textua có dạng:

$\langle 10\bar{1}0\rangle$ // phương cán

$\{0001\}$ tạo góc $\alpha = 30^0$ với mặt cán, (hình 3.2).

Khi kéo sợi textua có dạng khác:

$\langle 10\bar{1}0\rangle$ // trục dây.

Do textua biến dạng, xuất hiện sự dị hướng, độ bền dọc phương cán nhỏ hơn so với phương ngang.

Các phôi sau biến dạng nóng thường có lớp bề mặt giòn do biến cứng và hấp thụ khí. Người ta loại bỏ lớp biến cứng bằng tẩm thực.

Chất tẩm thực (các dung dịch HF, HCl, H_2SO_4) phải được pha thêm chất oxy hóa như HNO_3, NaF, AlF_3 để khử hydro.

Tính hàn của titan không kém nhưng công nghệ hàn phức tạp vì phải áp dụng các biện pháp chống thấm khí.

Khả năng chịu cắt gọt của titan kém vì độ dẫn nhiệt của nó nhỏ, gây mòn dao khá mạnh.

3.1.4. Tương tác của titan với nguyên tố hợp kim

Từ titan, có thể luyện thành các hợp kim vi những tính chất quý giá khác nhau.

Tương tác của các nguyên tố hợp kim với titan rất phức tạp, phụ thuộc vào bản chất hóa học, cấu trúc mạng và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

Căn cứ vào dạng giản đồ pha, người ta phân các hệ hợp kim titan thành một số nhóm.

3.1.4.1. Hệ thống hai cấu tử

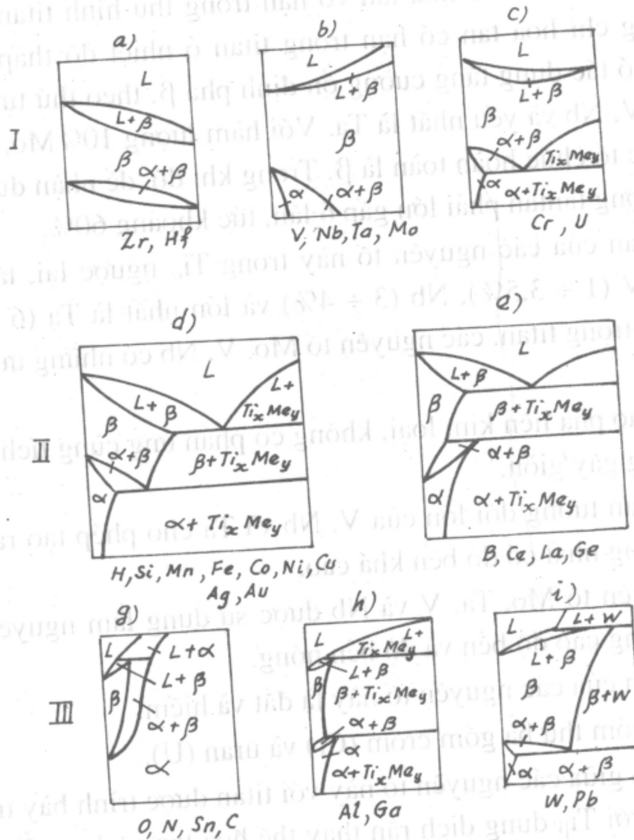
Trên hình 3.3 trình bày những dạng giản đồ pha hai cấu tử cơ bản của hợp kim titan.

Tất cả các hợp kim titan hai cấu tử này có thể được phân ra ba nhóm chính.

a) Nhóm các nguyên tố hoà tan vô hạn vào Ti

Các nguyên tố thuộc nhóm này gồm ziriconi (Zr), hafni (Hf), vanadi (V), niobi (Nb), tantan (Ta), molipđen (Mo), crom (Cr) và uran (U).

Phụ thuộc vào khả năng tương tác với Ti có thể chia nhóm này thành ba phân nhóm.



Hình 3.3. Giản đồ pha hai cấu tử.

1a) Phân nhóm thứ nhất gồm Zr và Hf

Các nguyên tố này có khả năng hoà tan vô hạn cả vào Ti_{α} lẫn Ti_{β}, (hình 3.3a). Zr và Hf ít gây ảnh hưởng đến tổ chức của titan. Khi có mặt

trong hợp kim titan, ziriconi có tác dụng nâng cao giới hạn dão, tăng độ bền nóng và độ dẻo công nghệ của hợp kim này.

1b) Phân nhóm thứ hai gồm vanadi (V), niobi (Nb), tantan (Ta) và molipđen (Mo)

Giản đồ pha hai cấu tử của các nguyên tố này với titan có dạng như hình 3.3b. V, Nb, Ta và Mo hoà tan vô hạn trong thù hình titan ở nhiệt độ cao (Ti_β), nhưng chỉ hoà tan có hạn trong titan ở nhiệt độ thấp (Ti_α). Các nguyên tố này có tác dụng tăng cường ổn định pha β, theo thứ tự mạnh nhất là Mo, sau đến V, Nb và yếu nhất là Ta. Với hàm lượng 10% Mo, sau khi tôi có thể nhận được tổ chức hoàn toàn là β. Trong khi đó, để nhận được tổ chức như vậy, hàm lượng tantan phải lớn gấp 6 lần, tức khoảng 60%.

Độ hoà tan của các nguyên tố này trong Ti_α ngược lại, tăng dần từ Mo (0,8%) đến V (1 ÷ 3,5%), Nb (3 ÷ 4%) và lớn nhất là Ta (6 ÷ 12,5%). Khi hợp kim hoá trong titan, các nguyên tố Mo, V, Nb có những ưu điểm lớn sau đây:

- Không tạo pha liên kim loại, không có phản ứng cùng tích hoặc bao tích, do vậy không gây giòn.

- Độ hoà tan tương đối lớn của V, Nb và Ta cho phép tạo ra các hợp kim một pha α đồng nhất có độ bền khá cao.

- Các nguyên tố Mo, Ta, V và Nb được sử dụng làm nguyên tố hợp kim chủ yếu để nâng cao độ bền và độ bền nóng.

Nhược điểm của các nguyên tố này là đắt và hiếm.

1c) Phân nhóm thứ ba gồm crom (Cr) và uran (U).

Giản đồ pha giữa các nguyên tố này với titan được trình bày trên hình 3.3c. Cr và U_γ tạo với Ti_β dung dịch rắn thay thế hoà tan vô hạn. Ở nhiệt độ thấp, chúng hoà tan có hạn trong Ti_α. Pha β ở nhiệt độ nhất định bị phân hóa cùng tích:

$$\beta = [\alpha + TiMe_2] \qquad (3.1)$$

Phản ứng (3.1) thường xảy ra rất chậm, đặc biệt là trong hệ thống Ti-Cr. Khi có thêm các nguyên tố ổn định β của phân nhóm 1b, quá trình phân hóa cùng tích càng bị cản trở.

Ở mức độ nhất định nào đó, các nguyên tố phân nhóm này có tác dụng tương tự như phân nhóm 1b, nghĩa là làm ổn định pha β.

Sản phẩm do phản ứng cùng tích (3.1) hay bị giòn. Để ngăn cản nó, người ta thường hợp kim hóa Ti bằng Cr cùng với các nguyên tố ổn định β.

Crom có tác dụng tốt, nâng cao cơ tính tổng hợp của các hợp kim titan.

b) Nhóm các nguyên tố tạo với titan cho hợp chất hoá học ổn định và có phản ứng cùng tinh

Thuộc về nhóm này có các nguyên tố sau:

H, Si, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Sn, B, Ce, La, Ge.

Phụ thuộc vào sự phân hoá pha β, có thể phân ra hai phân nhóm:

2a) Phân nhóm các nguyên tố có tạo phản ứng cùng tích.

Các nguyên tố thuộc phân nhóm này gồm H, Si, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Sn.

Giản đồ pha của chúng với titan tạo ra phản ứng cùng tinh và cùng tích giống như hệ thống Fe - C, (hình 3.3d).

Trong số các nguyên tố thuộc phân nhóm này, đáng quan tâm nhất là Mn và Fe.

Phản ứng cùng tích trong hệ Ti - Mn và Ti - Fe xảy ra rất chậm. Mangan và sắt, tương tự như nhóm 1b, gây tác dụng ổn định hoá β. Khi hợp kim hoá Ti người ta thường kết hợp Mn, Fe với các nguyên tố phân nhóm 1b và một số nguyên tố khác.

Cu, Sn và các nguyên tố còn lại, có tác dụng mở rộng khu vực β. Nhưng trong các hệ này phản ứng phân hoá cùng tích β xảy ra rất nhanh ngay cả khi tôi cũng không kìm giữ được. Các pha Ti_2Cu, Ti_3Sn trong điều kiện gia công nhất định gây hoá bền phân tán.

Chính vì vậy hợp kim Ti - Cu, Ti - Sn đang được quan tâm nghiên cứu để có thể khai thác khả năng nhiệt luyện tăng bền.

2b) Phân nhóm các nguyên tố tạo phản ứng bao tích.

Các nguyên tố thuộc phân nhóm này gồm xeri (Ce), lantan (La), gecmani (Ge). Giản đồ pha của chúng với titan có dạng như hình 3.3e. Khác với các nguyên tố phân nhóm 2a, những nguyên tố này tạo ra phản ứng bao tích và làm co hẹp vùng β.

Việc ứng dụng chúng làm nguyên tố hợp kim trong titan còn rất hạn chế.

c) Nhóm các nguyên tố tạo phản ứng bao tinh

Theo đặc tính phân hoá dung dịch rắn ở nhiệt độ thấp, các nguyên tố nhóm này được phân thành ba phân nhóm.

3a) Phân nhóm thứ nhất gồm các nguyên tố tạo phản ứng bao tinh đơn giản

Thuộc phân nhóm này có oxy, nitơ. Giản đồ pha hai cấu tử của chúng với titan có dạng hình 3.3g. Oxy, nitơ nâng cao nhiệt độ chuyển biến thù hình và nhiệt độ chảy của titan rất mạnh.

Cả hai nguyên tố này đều tạo ra dung dịch rắn xen kẽ với titan và thuộc loại tạp chất có hại.

3b) Phân nhóm thứ hai gồm các nguyên tố tạo phản ứng bao tinh và bao tích

Nguyên tố điển hình nhất của phân nhóm này là Al. Giản đồ pha Ti, Al có dạng hình 3.3h. Nhôm có tác dụng mở rộng và ổn định vùng pha α. Độ hoà tan của nhôm trong titan tương đối lớn. Đối với titan, nhôm là nguyên tố hợp kim chủ yếu; vai trò của nó tương tự như cacbon trong thép vậy.

3c) Phân nhóm các nguyên tố tạo phản ứng bao tinh và cùng tích

Thuộc về phân nhóm này có vonfram (W) và chì (Pb). Giản đồ pha hai hai cấu tử của vonfram và chì với titan có dạng như hình 3.3i. Vonfram có tác dụng nâng cao độ bền nóng của các hợp kim titan vì hệ số khuếch tán của nó trong titan rất nhỏ.

Tuy nhiên công nghệ nấu luyện các hợp kim titan với vonfram rất phức tạp.

3.1.4.2. Hệ thống ba cấu tử

Phân loại các hệ thống hợp kim ba cấu tử trên cơ sở titan là một điều khá phức tạp.

Hiện nay, theo quan điểm hợp kim hoá, việc phân loại các hệ hợp kim titan ba cấu tử thành hai nhóm được coi là hợp lý hơn cả.

Nhóm thứ nhất bao gồm các hệ thống tạo dung dịch rắn thay thế.

Nhóm thứ hai gồm các hệ thống tạo dung dịch rắn xen kẽ hoặc hỗn hợp dung dịch rắn thay thế và xen kẽ.

Mỗi nhóm cơ bản này lại được chia thành hai phân nhóm: các hợp kim có chứa nhôm (Al) và các hợp kim không chứa nhôm (Al).

Trong công nghiệp, nhóm thứ hai, tức là các hợp kim có tạo dung dịch rắn xen kẽ, hầu như không được ứng dụng.

Hệ thống ba cấu tử cơ bản: Ti - Al - nguyên tố ổn định pha β là cơ sở của hầu hết các hợp kim titan được ứng dụng trong kỹ thuật.

Nhôm thu hẹp vùng β, nâng cao nhiệt độ chuyển biến thù hình và gây ổn định β nếu nó tồn tại bên trong dung dịch rắn.

Do ảnh hưởng của nhôm (Al), độ hoà tan của các nguyên tố ổn định β tạo cùng tích (ví dụ Cr, Mn) hoặc không tạo cùng tích (V, Nb, Hf, Zr) trong Ti_α tăng lên.

Các nguyên tố ổn định β đều gây tác dụng cản trở phân hoá cùng tích. Mức độ cản trở tỷ lệ nghịch với khả năng hoà tan của chúng trong Ti_α.

Các hợp kim hệ titan nhôm khi tạo thành pha trật tự α_2 sẽ trở nên giòn. Để ngăn cản hiện tượng này, người ta hợp kim thêm các nguyên tố ổn định β.

3.1.5. Đặc điểm của chuyển biến pha trong titan và hợp kim của nó

Chuyển biến pha trong các hợp kim trên cơ sở titan đa dạng và rất phức tạp. Titan nguyên chất có chuyển biến thù hình. Nhưng khi hợp kim hoá thêm các nguyên tố khác, những đặc tính và sản phẩm của chuyển biến sẽ bị thay đổi.

3.1.5.1. Đặc điểm của chuyển biến pha trong titan nguyên chất

Titan có chuyển biến thù hình ở 882°C theo phản ứng:



$$Ti_{\beta} \xrightleftharpoons{882^{\circ}C} Ti_{\alpha} \qquad (3.2)$$

Dù làm nguội với mọi tốc độ, chuyển biến này vẫn xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên về cơ chế, chuyển biến sẽ khác nhau trong những điều kiện làm nguội khác nhau.

Khi làm nguội chậm, chuyển biến xảy ra bằng cách khuếch tán, tạo mầm và phát triển mầm. Tốc độ phản ứng xảy ra rất chậm, tổ chức nhận được gồm các hạt α đa cạnh.

Làm nguội nhanh, chuyển biến (3.2) xảy ra theo cơ chế chuyển biến mactenxit không khuếch tán.

3.1.5.2. Đặc điểm của chuyển biến pha trong hợp kim titan

a) Chuyển biến cùng tích

Như trên đã biết, các hợp kim của Ti với Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Si, Fe, Bi, Pb có chuyển biến cùng tích. Đây là quá trình chuyển biến pha khuếch tán, theo phản ứng:



$$\beta = [\alpha + Ti_x Me_y] \qquad (3.3)$$

Đối với một số hệ như Ti - Cu, Ti - Ag; Ti - Au, tốc độ chuyển biến xảy ra rất nhanh, hầu như không có khả năng lưu giữ được pha β giả ổn định.

Ngược lại, phản ứng phân hoá cùng tích trong các hợp kim hệ Ti - Cr, Ti - Fe, Ti - Mn, Ti - Co lại xảy ra rất chậm, hầu như bị ngăn cản hoàn toàn khi tôi.

Nhiệt độ chuyển biến cùng tích của một số hệ hợp kim hai cấu tử cho trong bảng 3.3.

Tất nhiên, nhiệt độ chuyển biến càng cao, khả năng khuếch tán của các nguyên tố hợp kim càng lớn, tốc độ phản ứng cùng tích càng nhanh.

Như vậy, ở các hệ Ti - Mn, Ti - Fe, Ti - Cr, Ti - Co do nhiệt độ chuyển biến cùng tích thấp, phản ứng (3.3) xảy ra rất chậm.

Bảng 3.3.Nhiệt độ chuyển biến cùng tích của một số hệ hợp kim titan

Nguyên tố	Thành phần trong cùng tích, %	Nhiệt độ chuyển trên cùng tích
Mn	20	566
Fe	15	600
Cr	15	675
Co	9	685
Ni	7	770
Cu	7	790
Au	16	830
Ag	22,8	855
Si	0,9	860

Phân hoá cùng tích trong hợp kim titan thường kèm theo hiện tượng biến giòn. Chính vì vậy, khi hợp kim hoá, người ta cố gắng phối hợp các nguyên tố sao cho quá trình phân hoá này hoàn toàn bị ngăn cản.

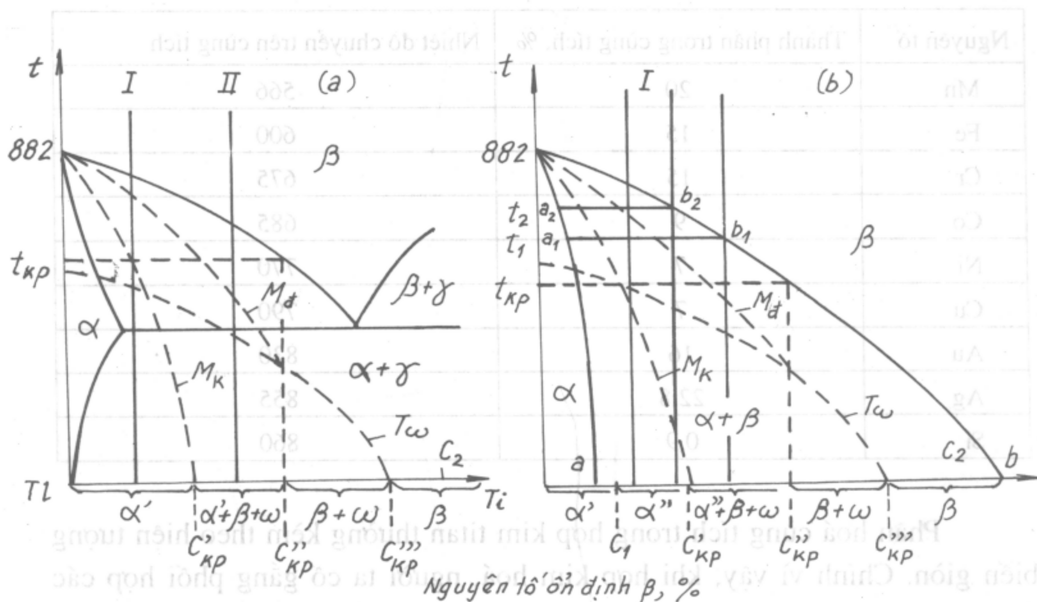
b) Chuyển biến khi tôi

Khi làm nguội với tốc độ đủ lớn, lớn hơn tốc độ tới hạn, pha β trong Ti và hợp kim của nó sẽ chuyển biến mactenxit. Chuyển biến này diễn ra trong chặng nhiệt độ từ M_d đến M_k (hình 3.4). Các nhiệt độ này giảm xuống cùng với sự tăng lên của hàm lượng nguyên tố hợp kim. Trong các hợp kim với kim loại chuyển tiếp, M_d và M_k sẽ giảm tới nhiệt độ phòng tại các hàm lượng tới hạn C'_{kp} và C''_{kp}. Người ta còn gọi các hàm lượng tới hạn này tương ứng là hàm lượng tới hạn thứ nhất và thứ hai.

Ngoài ra, trong các hợp kim Ti, dưới nhiệt độ T_ω sẽ xảy ra chuyển biến mactenxit đặc biệt dạng β → ω. Nhiệt độ bắt đầu chuyển biến β → ω sẽ giảm tới nhiệt độ phòng ứng với hàm lượng tới hạn thứ ba C'''_{kp}.

Chuyển biến β → ω không xảy ra hoàn toàn, có nghĩa là pha ω sẽ cùng tồn tại với pha β.

Nhôm và các nguyên tố hoá bền trung tính như Sn, Zr có ảnh hưởng ngăn trở sự tạo thành ω khi tôi.



Hình 3.4. Chuyển biến pha của hợp kim titan với nguyên tố ổn định β tạo cùng tích (a) và đồng hình (b) khi tôi từ vùng β.

Nhiệt độ bắt đầu chuyển biến mactenxit không phụ thuộc vào tốc độ nguội mà chỉ xác định bởi bản chất các nguyên tố hợp kim. Theo mức độ hiệu quả làm giảm nhiệt độ bắt đầu chuyển biến mactenxit, các nguyên tố hợp kim được xếp theo dãy sau:

Al - Sn - Ag - Zr - Nb - W - Bi - Cu - V - Mo - Ni - Cr - Co - Mn - Fe.

Khi tôi các hợp kim titan với các nguyên tố ổn định β, tạo cùng tích, pha mactenxit kiểu mạng sáu phương xếp chặt bị xô lệch được tạo thành. Pha này được ký hiệu là α'. Trong sơ đồ hình 3.4 thấy rằng, các hợp kim với hàm lượng nhỏ hơn C'_{kp} khi tôi từ vùng β sẽ chỉ gồm một pha α' vì rằng khi nguội chúng sẽ lần lượt cắt cả đường bắt đầu và đường kết thúc chuyển biến mactenxit.

Khi hàm lượng nguyên tố hợp kim ở trong vùng từ C'_{kp} đến C''_{kp}, chuyển biến mactenxit sẽ không xảy ra hoàn toàn. Cùng với điều đó, ở nhiệt độ T_{ω}, bên trong pha β sẽ tạo thành trạng thái ω liền mạng, ký hiệu là β(ω). Như vậy, tổ chức của các hợp kim này, ví dụ hợp kim II nhận được sau tôi từ vùng β sẽ là α' + β(ω).

Nếu hàm lượng nguyên tố hợp kim vượt quá hàm lượng tới hạn thứ hai (C''_{kp}), chuyển biến mactenxit sẽ bị ngăn cản, nhưng điều kiện tạo thành pha ω vẫn được bảo tồn. Do vậy, tổ chức của các hợp kim chứa nguyên tố ổn định β với hàm lượng từ C''_{kp} đến C'''_{kp} sau khi tôi từ vùng β là β(ω). Vượt quá hàm lượng C'''_{kp}, pha ω sẽ không tạo thành khi tôi và tổ chức hợp kim trở thành một pha β.

Trên giản đồ hình 3.4, nhiệt độ bắt đầu tiết ra α từ β khi nguội hoặc kết thúc chuyển biến α → β khi nung, được ký hiệu tương tự như trong giản đồ Fe - Fe_3C là A_3.

Nhiệt độ chuyển biến cùng tích cũng được ký hiệu là A_1.

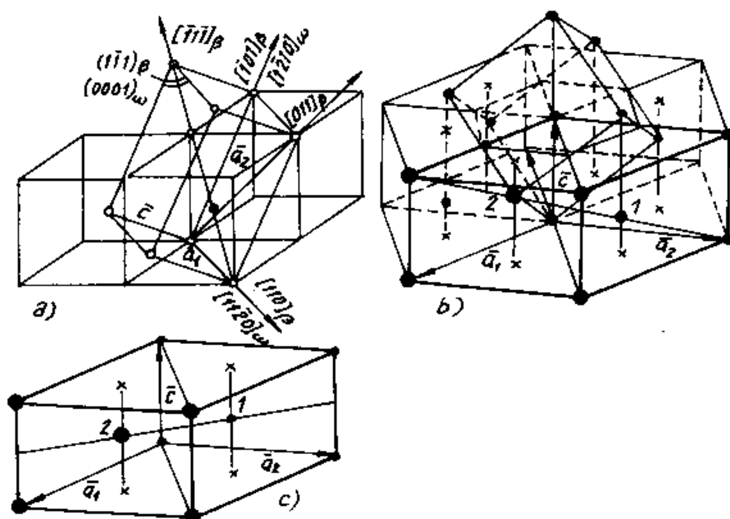
Nhiệt độ A_2 là nhiệt độ tới hạn, tôi từ nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ này sẽ không có chuyển biến mactenxit β → α'(α") và tổ chức nhận được sẽ là α + β giả ổn định.

Pha α' là dung dịch rắn quá bão hoà trên nền titan, có mạng tinh thể kiểu sáu phương bị xô lệch.

Pha α" là dung dịch rắn thay thế quá bão hoà trên nền titan, có mạng tinh thể kiểu hình thoi bị xô lệch. So với α', mactenxit α" có độ bền, độ cứng nhỏ hơn, nhưng độ dẻo cao hơn. Pha α" chỉ sinh ra trong các hợp kim titan chứa các nguyên tố hợp kim ổn định β đồng hình, không tạo cùng tích với hàm lượng cao hơn C_1 khi tôi từ vùng β, (hình 3.4).

Nhiệt độ bắt đầu chuyển biến mactenxit của các hợp kim với thành phần lớn hơn C'''_{kp} hạ xuống khá thấp, làm cho pha β trở nên ổn định.

Các hợp kim lân cận C''_{kp} sau khi tôi sẽ có tổ chức gồm pha β giả ổn định và pha ω. Pha ω có đặc điểm tương tự như pha θ' trong hợp kim Al - Cu, nghĩa là nó tồn tại liền mạng với pha β, (hình 3.5).



Hình 3.5. Cấu trúc tinh thể các pha β và ω:

a - sơ đồ tiết ra ô mạng sáu phương trong mạng A_2 của pha β; b - liên kết ô mạng sáu phương với ô mạng A_2 của pha β; c - 1/3 ô mạng cơ sở của pha ω.

Tinh thể của ω thuộc loại sáu phương với các thông số mạng a = 0,46nm, c = 0,28, c/a = 0,613. Khi xác định nồng độ điện tử, người ta xếp pha này vào loại hợp chất điện tử, (bảng 3.4).

Như vậy ω chỉ tạo ra khi tôi các hợp kim có thành phần xác định với nồng độ điện tử trong khoảng 4,1 - 4,2.

Còn phổ biến rộng rãi một quan điểm nữa mà nội dung của nó là coi giá trị nồng độ điện tử (trong bảng 3.4) như chỉ tiêu về điều kiện tạo pha giả ổn định dạng này hoặc dạng khác.

Chuyển biến tạo pha ω thuộc loại chuyển biến mactenxit không khuếch tán.

Pha ω cứng và giòn. Với tỷ lệ nhất định, nó gây hoá bền hợp kim. Những hợp kim có thành phần lớn hơn C'''_{kp} khi tôi không có chuyển biến. Phụ thuộc vào thành phần, mức độ ổn định của pha β khác nhau.

Trong khoảng từ C'''_{kp} - C_2, pha β sau tôi không ổn định cơ học, bởi vì dưới tác dụng của ứng suất, nó bị chuyển biến và tiết ra α.

Pha β của hợp kim có thành phần từ C_2 - b thuộc loại ổn định cơ học nhưng không ổn định nhiệt động học. Dưới tác dụng của ứng suất, β trong các hợp kim này không chuyển biến, nhưng nó sẽ phân huỷ, tiết ra α hoặc Ti_xMe_y khi chịu tác dụng của nhiệt độ. Các hợp kim bên phải b hoàn toàn ổn định nhiệt động học.

Bảng 3.4. Giá trị các nồng độ tới hạn khi tạo ra ω

Nhóm nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendeleev	Nguyên tố	C''_{kp}			C'''_{kp}		
		% khối lượng	% nguyên tử	nồng độ điện tử	% khối lượng	% nguyên tử	nồng độ điện tử
V	V	15	14	4,14	18	17,1	4,17
	Nb	36	20	4,20	36	20	4,20
	Ta	45	17	4,17	50	21,0	4,21
VI	Cr	6,5	6,0	4,12	10	9,3	4,18
	Mo	11	6,0	4,12	16,5	9,0	4,18
	W	22	6,5	4,13	26	8,5	4,17
VII	Mn	6,5	5,7	4,11	11	9,5	4,19
	Re	15,5	4,5	4,09	17	5,0	4,10
VIII	Fe	5,5	4,7	4,10	9,2	8,0	4,16
	Co	9,5	8	4,16	10	8,50	4,17
	Ni	8,5	7	4,14	9,5	8,0	4,16

Như vậy về mặt lý thuyết, sau khi tôi từ vùng β có thể nhận được sơ đồ các vùng pha sau đây:

- Theo sự tăng dần của nguyên tố hợp kim ổn định β không tạo cùng tích:

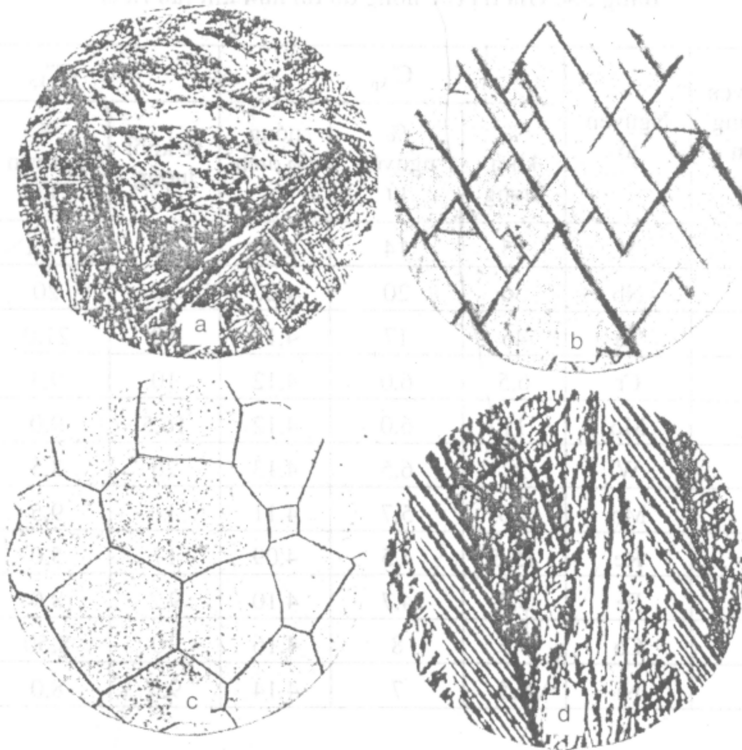
$$\alpha'; \alpha''; \alpha'' + \beta + \omega; \beta + \omega; \beta \qquad (a)$$

- Theo sự tăng dần của nguyên tố hợp kim ổn định β có tạo cùng tích.

$$\alpha'; \alpha' + \beta + \omega; \beta + \omega; \beta \qquad (b)$$

Ảnh 3.1 chỉ ra tổ chức tế vi của các hợp kim Ti sau khi tôi từ nhiệt độ tương ứng với vùng β.

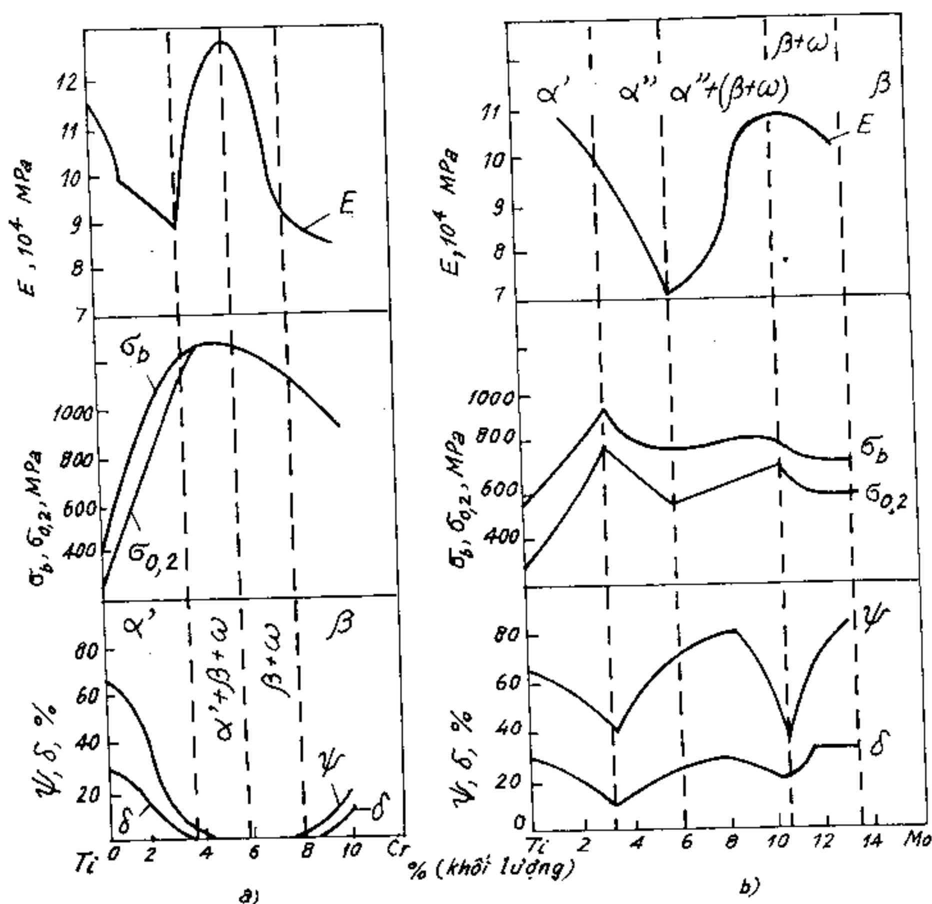
Sự biến đổi các chỉ tiêu cơ tính sau khi tôi hợp kim titan từ vùng β theo hai sơ đồ (a) và (b) trình bày trên hình 3.6.



Ảnh 3.1. Tổ chức sau tôi từ vùng β của các hợp kim Ti:

a) Ti + 2%Cr - pha α' ; b) Ti + 4%Cr - pha α', β và ω; c) Ti + 6%Cr - pha β x 300;

d) Ti + 8%Mo - pha α" x 1300



Hình 3.6. Cơ tính của hợp kim Ti với Cr (a) và Mo (b) sau tôi từ vùng nhiệt độ β.

Sơ đồ (a) tương ứng với hệ Ti - Cr. Độ bền, độ cứng tăng dần, theo sự tăng hàm lượng crom. Lúc đầu (%Cr < 4%) sự tăng độ bền, độ cứng liên quan với độ quá bão hoà ngày càng cao của crom trong mactenxit α'. Sau đó, các chỉ tiêu độ bền tiếp tục tăng mạnh, do sự xuất hiện ω và β. Cực đại độ bền, độ cứng đạt được ứng với tỷ lệ lớn nhất của pha ω trong hợp kim.

Những hợp kim từ 4 - 8%Cr có độ dẻo xấp xỉ không, do khối lượng pha giòn ω quá lớn.

Mođun đàn hồi E giảm dần khi tăng lượng Cr. Chỉ khi xuất hiện pha ω, giá trị của E mới tăng vọt lên, đạt cực đại, sau đó lại giảm xuống.

Sơ đồ (b) tương ứng với hệ Ti - Mo.

Độ bền lúc đầu tăng dần, tương ứng với vùng α' sau đó giảm xuống do xuất hiện mactenxit α". Độ bền sẽ lại tăng lên khi bắt đầu tạo thành ω, nhưng không mạnh lắm. Độ dẻo lúc này bắt đầu giảm, nhưng vẫn giữ được giá trị tương đối cao.

Sự biến đổi của mođun đàn hồi hoàn toàn tương tự nhau trong hai sơ đồ.

Nhìn chung, tất cả các pha tạo thành sau tôi ở nhiệt độ khác nhau, có thể phân làm hai loại:

a - Các pha không ổn định dạng mactenxit α', α", ω.

b - Các pha giả ổn định do thành phần không cân bằng ở nhiệt độ thường: α và β.

Có thể có hai dạng không cân bằng của α:

Dạng thứ nhất, ứng với các hệ hợp kim chứa nguyên tố ổn định β có tạo cùng tích, pha α do làm nguội nhanh bị quá bão hoà.

Dạng thứ hai xảy ra khi khi pha α nằm cạnh pha β không cân bằng.

c) Chuyển biến khi ram và hoá già

Trong quá trình ram và hoá già hợp kim titan đã tôi, xảy ra sự phân hoá các pha mactenxit α', α", ω và các pha giả ổn định α, β.

Người ta gọi sự phân hoá các pha mactenxit α', α", ω là quá trình ram; quá trình phân hoá α, β không cân bằng là quá trình hoá già.

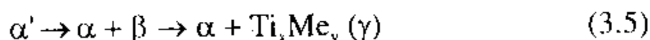
- *Chuyển biến pha α'*

Mactenxit α' ở nhiệt độ thấp rất ổn định, khi nung đến 300 - 400°C sẽ xảy ra chuyển biến α' theo phản ứng sau:



$$\alpha' \rightarrow \alpha + \beta \qquad (3.4)$$

Đối với các hợp kim titan chứa nguyên tố ổn định β có tạo cùng tích, phản ứng phân hoá α' có dạng:



$$\alpha' \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha + Ti_xMe_y\ (\gamma) \qquad (3.5)$$

Chuyển biến mactenxit α' kèm theo sự giảm độ cứng, độ bền và tăng độ dẻo.

Thực ra khi phân hoá α' có hai xu hướng biến đổi cơ tính ngược nhau:

- Xu hướng thứ nhất thải bền do sự làm nghèo dung dịch rắn vì tiết ra nguyên tố hợp kim.

- Xu hướng thứ hai tăng bền theo cơ chế biến cứng phân tán do sự tạo thành các pha α, β nhỏ mịn.

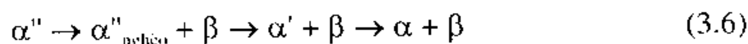
Trong hệ titan với các nguyên tố ổn định β có tạo cùng tích, xu hướng thứ hai yếu hơn xu hướng thứ nhất, do vậy khi phân hoá α' độ bền giảm đi.

Đối với hợp kim titan có chứa nguyên tố ổn định β không tạo cùng tích, xu hướng thứ hai trội hơn xu hướng thứ nhất ở vùng nhiệt thấp, do vậy độ bền lúc đầu hơi tăng, sau đó mới giảm.

• *Chuyển biến pha α"*

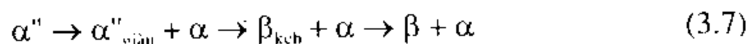
Chuyển biến mactenxit α" bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ trên 300°C. Quá trình này được mô tả bằng các sơ đồ sau:

1) Sự phân hoá pha α" được bắt đầu bằng tiết ra pha β. Điều này làm cho α" nghèo bớt nguyên tố hợp kim và chuyển biến, ban đầu thành α', sau đó thành α.



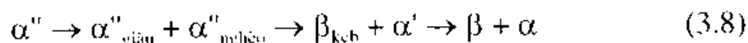
$$\alpha'' \rightarrow \alpha''_{nghèo} + \beta \rightarrow \alpha' + \beta \rightarrow \alpha + \beta \qquad (3.6)$$

2) Pha α" bắt đầu tiết ra pha α, dần dần giàu thêm nguyên tố hợp kim, trở nên không ổn định nhiệt động học và chuyển thành pha β:



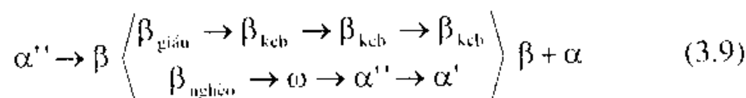
$$\alpha'' \rightarrow \alpha''_{giàu} + \alpha \rightarrow \beta_{kcb} + \alpha \rightarrow \beta + \alpha \qquad (3.7)$$

3) Theo sơ đồ phân hoá Spinodal, tạo ra các thể tích giàu và nghèo hợp kim, tiếp đó chuyển chúng thành β + α không cân bằng, cuối cùng thành cân bằng:



$$\alpha'' \rightarrow \alpha''_{giàu} + \alpha''_{nghèo} \rightarrow \beta_{kcb} + \alpha' \rightarrow \beta + \alpha \qquad (3.8)$$

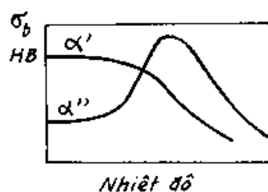
4) Khi nung hợp kim sau tôi với tổ chức mactenxit α" đến nhiệt độ hoá già, chuyển biến mactenxit ngược α" → β sẽ xảy ra. Sau đó, pha β sẽ phân hoá thành các vùng giàu và vùng nghèo. Các vùng này cuối cùng sẽ chuyển biến tương ứng với thành phần của mình:



$$\alpha'' \rightarrow \beta \left\langle \begin{matrix} \beta_{giàu} \rightarrow \beta_{kcb} \rightarrow \beta_{kcb} \rightarrow \beta_{kcb} \\ \beta_{nghèo} \rightarrow \omega \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha' \end{matrix} \right\rangle \beta + \alpha \qquad (3.9)$$

Sơ đồ (3.9) này hoàn toàn có thể xảy ra khi nung nhanh hợp kim đến nhiệt độ hoá già cao hơn nhiệt độ chuyển biến mactenxit thuận nghịch.

So với pha α', biến đổi cơ tính khi phân hoá α" kèm theo sự tăng độ bền mạnh hơn, hình 3.7.



Hình 3.7. Sự thay đổi độ cứng khi phân hoá mactenxit của hệ ổn định β tạo cùng tích (pha α') và hệ ổn định β không tạo cùng tích (pha α").

• *Chuyển biến pha β không ổn định*

Quá trình chuyển biến pha β không ổn định phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ hoá già.

Ở vùng nhiệt độ thấp hơn 500°C, pha β chuyển thành ω theo sơ đồ:



$$\beta \rightarrow \omega \qquad (3.10)$$

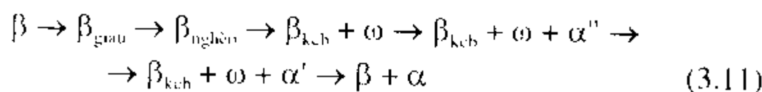
Sự hình thành ω làm tăng độ cứng, đồng thời gây giòn hợp kim.

Khi phản ứng (3.10) xảy ra, khối lượng ω tăng lên, đến một giới hạn nào đó bắt đầu có chuyển biến:

$$\omega \rightarrow \alpha.$$

Chuyển biến này không trực tiếp mà qua các bước trung gian tạo α quá bão hoà tương ứng với α" và α'.

Như vậy cơ chế chuyển biến β một cách gần đúng nhất có thể biểu diễn theo sơ đồ sau:

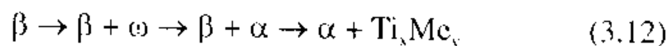


$$\beta \rightarrow \beta_{giàu} \rightarrow \beta_{nghèo} \rightarrow \beta_{kcb} + \omega \rightarrow \beta_{kcb} + \omega + \alpha'' \rightarrow$$
$$\rightarrow \beta_{kcb} + \omega + \alpha' \rightarrow \beta + \alpha \qquad (3.11)$$

$\beta_{giàu}$, $\beta_{nghèo}$, β_{kcb} tương ứng với pha β giàu, β nghèo nguyên tố hợp kim và β không cân bằng.

Giai đoạn đầu tiên $\beta \rightarrow \beta_{kcb} + \omega$ xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp. Khi nhiệt độ hoá già khoảng 450 - 550°C, chuyển biến pha β xảy ra bỏ qua giai đoạn này, nghĩa là ω không xuất hiện trong quá trình phân hoá.

Đối với các hợp kim titan có tạo cùng tích, sản phẩm cuối cùng của sự phân hoá β gồm $\alpha + Ti_xMe_y$. Quá trình phân hoá xảy ra theo sơ đồ sau:



$$\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha + Ti_xMe_y \qquad (3.12)$$

Do ω có mật độ lớn, nên quá trình tạo thành nó kèm theo sự co thể tích chi tiết.

Hiện tượng này cần phải được chú ý khi sử dụng hợp kim.

- *Chuyển biến pha α giả ổn định*

Trong thực tế, hầu hết các hợp kim titan đều chứa Al. Độ hoà tan của Al trong titan giảm dần, ở nhiệt độ thường có giá trị khoảng 6,5%.

Như vậy đối với các hợp kim có hàm lượng lớn hơn 7% Al trở lên, khi hóa già cần phải chú ý đến hiện tượng phân hoá pha α.

Sản phẩm phân hoá α trong hệ Ti - Al, là α_2, có cấu tạo trật tự hoá và tương đương với pha Ti_3Al hoặc Ti_2Al. Pha α_2 xuất hiện làm độ cứng, độ bền tăng lên, trong khi đó độ dẻo giảm mạnh và hợp kim trở nên giòn.

Như vậy trong hệ Ti - Al, quá trình phân hoá α là có hại và cần phải tránh.

Tuy nhiên, trong một số trường hợp, ở các hệ hợp kim Ti với nguyên tố khác, người ta đã nghiên cứu ứng dụng hiện tượng phân hoá α để tăng bền.

Chẳng hạn, hợp kim IMI Ti 230 thuộc hệ Ti - Cu, chứa 2,5% Cu, sau ủ có cơ tính như sau:

σ_b = 600 - 660MPa $\sigma_{0,2}$ = 380 - 420MPa

δ = 18% Ψ = 40%

Sau khi tôi và hoá già để phân hoá α, cơ tính đạt được :

σ_b = 760 - 850MPa $\sigma_{0,2}$ = 480 - 540MPa

δ = 16% Ψ = 30%

d) Chuyển biến đẳng nhiệt β

Quá trình phân hóa đẳng nhiệt β xảy ra tương tự như khi hoá già ở cùng nhiệt độ.

Sự khác nhau chỉ thể hiện ở tốc độ của quá trình, thông thường sau tôi và hoá già, chuyển biến nhanh hơn khi giữ đẳng nhiệt.

Hình 3.8a là giản đồ phân hoá đẳng nhiệt β xây dựng cho các hợp kim có thành phần nhỏ hơn C'_{kp}. Các hợp kim này có nhiệt độ kết thúc chuyển biến mactenxit M_K cao hơn nhiệt độ thường.

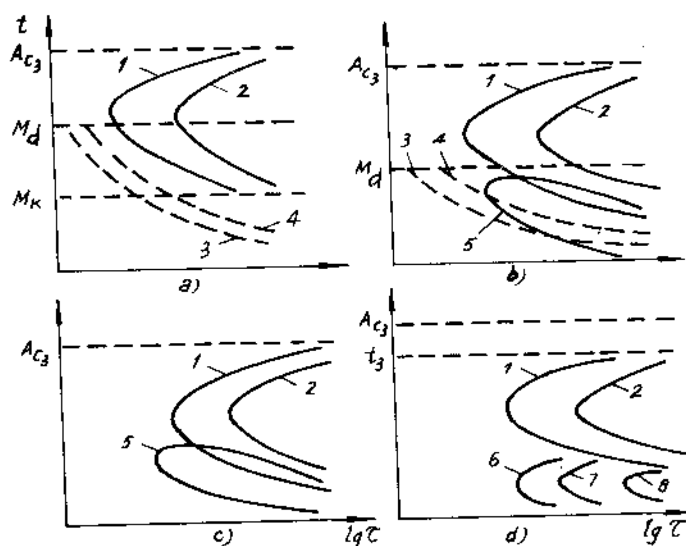
Ở nhiệt độ thấp hơn M_K chỉ có pha mactenxit α' hoặc α" chuyển biến.

Ngược lại, ở vùng nhiệt độ trên M_d chỉ có pha β quá nguội chuyển biến.

Ở vùng nhiệt độ trong khoảng M_d - M_K, tổ chức ban đầu của hợp kim là β và α' khi giữ đẳng nhiệt, xảy ra chuyển biến đồng thời cả hai pha này.

Biết rằng tốc độ phân hoá đẳng nhiệt của các pha khác nhau, cho nên ứng với mỗi pha có một đường cong chữ C (đường cong phân hoá đẳng nhiệt) tương ứng.

Các hợp kim với thành phần trong khoảng C'_{kp} đến C''_{kp} có giản đồ phân hoá đẳng nhiệt như hình 3.8b. Điểm kết thúc chuyển biến mactenxit M_K của chúng thấp hơn nhiệt độ thường.



Hình 3.8. Thay đổi đặc tính chuyển biến đẳng nhiệt khi tăng hàm lượng nguyên tố hợp kim ổn định β:

1 và 2: đường bắt đầu và kết thúc phân hoá pha β: β → α ; 3 và 4: đường bắt đầu và kết thúc phân hoá mactenxit ; 5: đường giới hạn vùng tồn tại pha ω ; 6: đường bắt đầu tách lớp pha β: ($\beta \rightarrow \beta_{giàu} + \beta_{nghèo}$) ; 7: đường bắt đầu chuyển biến α'' → (β + α) ; 8: đường kết thúc chuyển biến α'' → (β + α).

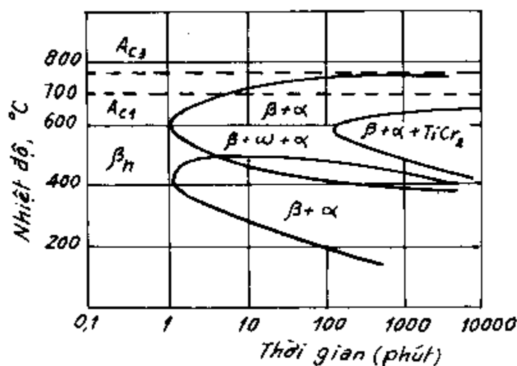
Khi phân hoá pha β có thành phần lân cận C''_{kp} sẽ tạo ra ω. Do vậy giản đồ chuyển biến đẳng nhiệt β trong trường hợp này có thêm đường tạo thành ω hình 3.8c.

Giản đồ phân hoá đẳng nhiệt các hợp kim có thành phần lớn hơn C''_{kp} có dạng hình 3.8d.

Ở đây cả M_d và M_K đều thấp hơn nhiệt độ thường, sự phân hoá β ở nhiệt độ cao bỏ qua giai đoạn tạo pha ω, nhưng ở nhiệt độ thấp, trong giai đoạn đầu, pha này được tạo thành theo sơ đồ (3.11).

Đối với các hợp kim có tạo cùng tích, giản đồ phân hoá đẳng nhiệt phức tạp hơn.

Trên hình 3.9 trình bày giản đồ phân hoá đẳng nhiệt hợp kim Ti - Cr trước cùng tích.



Hình 3.9. Giản đồ chuyển biến đẳng nhiệt đối với hợp kim titan với 11%Cr.

Ở vùng nhiệt độ cao, pha β đầu tiên tiết ra α, thành phần của nó biến đổi, đạt tới thành phần cùng tích và bắt đầu xảy ra phân hóa theo phản ứng:



$$\beta \rightarrow [\alpha + TiCr_2] \qquad (3.13)$$

Ở nhiệt độ thấp, đầu tiên pha β tạo ra ω, sau đó ω chuyển thành α, phản ứng (3.13) khó xảy ra ở nhiệt độ thấp, cho nên tổ chức trong trường hợp này thường gồm α + β.

3.1.6. Nhiệt luyện hợp kim titan

Titan và các hợp kim của nó có thể chịu các dạng nhiệt luyện sau:

1. ủ;

2. tôi + hoá già;

3. hoá nhiệt luyện.

3.1.6.1. Ủ

Hợp kim titan có thể chịu ủ loại 1 (ủ không có chuyển biến pha) hoặc ủ loại 2 (ủ có chuyển biến pha).

Các dạng ủ loại 1 bao gồm ủ khử ứng suất, ủ kết tinh lại. Ủ loại hai làm thay đổi tổ chức cả về độ lớn hạt cũng như tỷ lệ các pha có trong hợp kim.

a) Ủ khử ứng suất

Ủ khử ứng suất tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ kết tinh lại. Mục đích chủ yếu của loại ủ này là khử bỏ ứng suất trong chi tiết, do các nguyên công biến dạng, cắt gọt..... tạo nên.

b) Ủ kết tinh lại

Ủ kết tinh lại nhằm mục đích khử biến cứng gây ra do biến dạng. Với titan sạch, nhiệt độ ủ kết tinh lại thường chọn cao hơn 400^0C. Hợp kim titan được ủ kết tinh lại ở nhiệt độ cao hơn so với titan sạch. Nguyên tắc chọn nhiệt độ ủ trong trường hợp này là cần phải đảm bảo quá trình kết tinh lại xảy ra hoàn toàn và tránh để hạt bị thô, to.

Xu hướng phát triển hạt khi nung hợp kim titan tương tự thép di truyền hạt lớn.

Bắt đầu tăng nhiệt độ quá A_{C_3}, (nhiệt độ chuyển biến $\alpha + \beta \rightarrow \beta$), hạt lớn lên rất mạnh. Ở nhiệt độ cao này, quá trình hấp thụ hydro vào bề mặt chi tiết cũng tăng lên đáng kể.

Như vậy để đảm bảo chất lượng khi ủ titan và hợp kim của nó, vừa cần phải khống chế chính xác nhiệt độ, vừa phải duy trì môi trường bảo vệ tốt.

c) Ủ kết tinh lại pha

Đối với tất cả các hợp kim titan 2 pha ($\alpha + \beta$), khi ủ đều xảy ra kết tinh lại pha.

Ủ kết tinh lại pha nhằm các mục đích sau:

- kết tinh lại, khử bỏ biến cứng và ứng suất dư;

- tạo ra độ bền, độ dẻo thích hợp;

- thay đổi độ hạt;

- thay đổi tỷ lệ các pha;

- thay đổi thành phần pha để tạo ra tính ổn định nhiệt động của tổ chức, đảm bảo chi tiết có thể làm việc lâu dài ở nhiệt độ xác định.

Chất lượng chi tiết sau ủ phụ thuộc chủ yếu vào sự khống chế nhiệt độ nung và tốc độ nguội. Nhiệt độ ủ các hợp kim titan hai pha ($\alpha + \beta$) cần chọn cao hơn nhiệt độ kết tinh lại để khử bỏ biến cứng. Mặt khác, cần phải chọn nhiệt độ ủ thấp nhất có thể được để đảm bảo hàm lượng nguyên tố hợp kim đủ lớn trong pha β. Hàm lượng hợp kim trong β càng lớn, tính ổn định của nó càng cao.

Cần chú ý rằng, ủ càng thấp, khối lượng pha β càng giảm tức là tỷ lệ α/β càng tăng.

Có thể ủ hợp kim titan theo các quy trình sau đây:

- *Quy trình ủ đơn giản*

Theo quy trình này, phôi được nung lên nhiệt độ cần thiết, giữ một thời gian và làm nguội cùng lò đến nhiệt độ xác định rồi để nguội ngoài không khí.

Nhiệt độ ủ đối với hầu hết các hợp kim titan thông dụng khoảng 800°C.

- *Quy trình ủ đẳng nhiệt*

Đầu tiên phôi được nung lên cao hơn nhiệt độ kết tinh lại để khử biến cứng và ứng suất.

Sau giai đoạn kết tinh lại, nhiệt độ hạ thấp hơn để tăng hàm lượng hợp kim trong pha β và xác lập tỷ lệ α/β theo yêu cầu.

Cuối cùng, phôi được nguội chậm cùng lò đến nhiệt độ nhất định rồi nguội ngoài không khí.

Quy trình ủ đẳng nhiệt có ưu điểm lớn là vừa khử bỏ biến cứng do biến dạng gây ra, vừa đảm bảo tính ổn định cao của tổ chức và tổng hợp các chỉ tiêu cơ tính theo yêu cầu.

- *Quy trình ủ tạo hạt nhỏ*

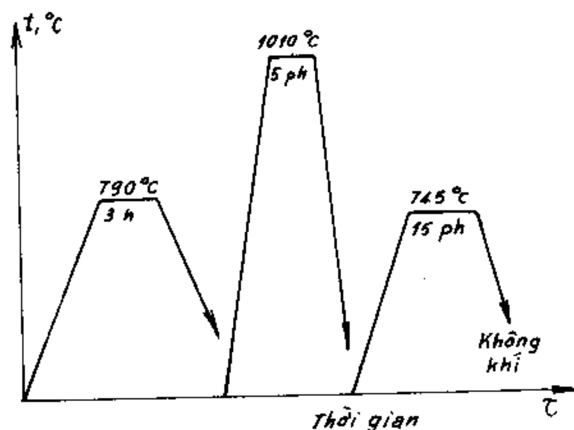
Tổ chức hạt to trong titan và hợp kim của nó, về nguyên tắc có thể cải tạo thành nhỏ được bằng gia công nhiệt luyện, tương tự như thép nhờ kết tinh lại pha.

Tuy nhiên, ứng dụng quá trình kết tinh lại pha để làm nhỏ hạt trong hợp kim titan khó khăn hơn trong thép.

Điều này liên quan với hiện tượng lớn lên rất mạnh của hạt khi nung đến nhiệt độ chuyển pha A_{C_3}.

Chính vì vậy, để cải thiện tổ chức, người ta áp dụng chế độ ủ kết tinh lại pha một phần.

Trên hình 3.10 trình bày sơ đồ ủ hợp kim titan với 8%Al,11%Mo và 1%V.



Hình 3.10. Quy trình ủ hợp kim Ti + 8%Al + 11%Mo + 1%V.

Giai đoạn thứ nhất (I) là giai đoạn ủ kết tinh lại, khử bỏ biến cứng và ứng suất.

Giai đoạn thứ hai (II) nhằm kết tinh lại pha một phần. Ở 1040°C tổ chức hợp kim gồm phần lớn là β và một lượng nhỏ α. Khi làm nguội ngoài

không khí, pha β chuyển thành α dạng tấm. Như vậy sau ủ tổ chức gồm các tấm α xen kẽ với các hạt α đa cạnh.

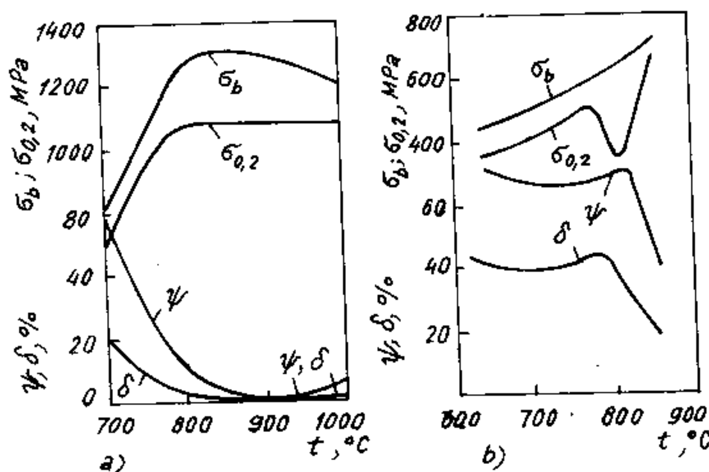
Giai đoạn cuối cùng (III) chỉ nhằm khử bỏ ứng suất nhiệt và ứng suất loại hai trong nội bộ pha α.

Sau chế độ ủ này, hợp kim có khả năng chống dão cao, xu hướng ăn mòn muối giảm.

3.1.6.2. Tôi và ram hoặc hoá già

Để tiện lợi, trong phần này, ta quy ước gọi chung cả hai dạng ram và hoá già của hợp kim titan là hoá già. Hoá bền hợp kim titan do tôi và hoá già quyết định bởi thành phần pha của chúng sau khi tôi cũng như khối lượng của pha giả ổn định.

Các hợp kim titan với các nguyên tố ổn định β tạo cùng tích hoặc ổn định β đồng hình sẽ có thành phần tổ chức pha sau tôi rất khác nhau.



Hình 3.11. Phụ thuộc cơ tính của hợp kim Ti + 3,6%Cr (a) và Ti + 4,7%Mo (b) vào nhiệt độ tôi.

Sự thay đổi cơ tính của hợp kim titan phụ thuộc vào nhiệt độ tôi được minh hoạ trên hình 3.11. Để làm ví dụ, đã chọn các hợp kim Ti + 3,6%Cr và Ti + 4,7%Mo. Độ bền của hợp kim titan với nguyên tố hợp kim ổn định β tạo cùng tích (Ti + 3,6%Cr) bắt đầu tăng vọt sau tôi từ 700°C, khi đó trong tổ chức hợp kim xuất hiện pha ω. Cùng với sự tăng nhiệt độ tôi, độ bền của hợp kim tăng theo, bởi vì khối lượng pha β khi đó tăng, còn hàm lượng hợp kim trong chúng giảm, do vậy thành phần của pha β tiến tới gần hàm lượng tới hạn thứ hai, C''_{kp} và sự hoá bền pha β do pha ω tăng lên. Hợp kim Ti + 3,6%Cr sau khi tôi từ nhiệt độ 850°C có cực đại độ bền nhưng độ dãn dài δ và co thắt Ψ xấp xỉ bằng không. Khi tăng nhiệt độ tôi vượt quá 900°C, cùng với sự xuất hiện pha α', khối lượng pha β và kéo theo khối lượng pha ω giảm đi. Do kết quả này, độ bền sẽ giảm đi và độ dẻo sẽ tăng lên sau tôi.

Đối với hợp kim titan chứa nguyên tố ổn định β đồng hình (Ti + 4,5%Mo), sau khi tôi từ nhiệt độ xấp xỉ nhiệt độ tới hạn τ" = 775 ÷ 825°C, xuất hiện vùng giảm giới hạn chảy, tương ứng sẽ là sự tăng độ dẻo. Điều này có liên quan tới hai nguyên nhân. Nguyên nhân thứ nhất là khối lượng của pha β giả ổn định sau tôi từ nhiệt độ t_{kp} đạt cực đại. Pha này không ổn định cơ học sẽ chuyển biến mactenxit β → α" dưới tác dụng của ứng suất tương đối nhỏ. Điều này gây ra sự giảm giới hạn chảy khi thử cơ tính. Nguyên nhân thứ hai liên quan tới hiện tượng sau tôi từ nhiệt độ cao hơn t_{kp}, pha mactenxit mềm α" sẽ xuất hiện. Nếu nâng tiếp nhiệt độ tôi sẽ làm hàm lượng hợp kim trong β nghèo đi. Vì vậy pha α" về thành phần hoá học và cấu trúc tinh thể sẽ tiệm cận pha α', điều đó làm tăng đặc tính bền; khối lượng pha giả ổn định β lúc này cũng giảm đi.

Nhiệt độ tôi tối ưu của các hợp kim titan công nghiệp được chọn phụ thuộc vào pha giả ổn định nào sẽ tạo ra sau tôi.

Nếu như hợp kim titan khi tôi không tạo ra mactenxit α" thì cần chọn nhiệt độ tôi sao cho đạt được khối lượng cực đại của pha β. Trong trường hợp này, nhiệt độ tôi tối ưu sẽ được chọn bằng t_{kp}.

Trường hợp khi tôi, trong tổ chức xuất hiện mactenxit α", nhiệt độ tôi tối ưu cần phải cao hơn t_{kp}. Tuy nhiên, nhiệt độ này không được vượt quá

A_{C_3} vì sẽ gặp sự cố làm thô to hạt. Sau khi tôi từ nhiệt độ $t_{kp} < t < A_{C_3}$, tổ chức của hợp kim sẽ là $\alpha + \alpha'' + \beta$.

Các hợp kim titan hai pha ($\alpha + \beta$) thường có thành phần nguyên tố hợp kim gồm cả hai loại ổn định β đồng hình và ổn định β tạo cùng tích. Trong trường hợp này, sự phụ thuộc của thành phần pha hợp kim vào nhiệt độ nung khi tôi sẽ được quyết định bởi các nguyên tố với hàm lượng trội hơn.

Tiếp sau tôi, các hợp kim chịu ram và hoá già. Trong quá trình này xảy ra phân hoá pha giả ổn định α, β và các pha mactenxit α', α", ω. Do phân hoá β, α', α", độ bền hợp kim tăng lên.

Người ta cố gắng tránh sự tạo thành pha ω khi hoá già vì nếu xuất hiện, hợp kim sẽ bị giòn.

Chế độ nhiệt luyện một số hợp kim titan thông dụng cho trong bảng (3.5).

Bảng 3.5. Chế độ nhiệt luyện một số hợp kim titan

Hợp kim	Nhiệt độ ủ, °C		Ủ đẳng nhiệt			Nhiệt độ tôi, °C	Hoá già	
	Không hoàn toàn	Hoàn toàn	t_1, °C	t_2, °C	τ, h		t, °C	τ, h
BT6C	600-650	750-800	800	750-500	0,5	880-930	450-500	2-4
BT6	600-650	750-800	-	-	-	900-950	450-500	2-4
BT8	530-620	-	920-950	590	1	920-940	500-600	1-6
BT9	530-620	-	950-980	530	6	920-940	500-600	1-6
BT14	550-650	740-760	790-810	640-660	0,5	870-910	480-560	8-16
BT16	-	-	770-790	500	-	820-840	570-590	8-10
BT3-1	-	850	870-920	600-650	2	860-920	500-620	1-6
BT22	550-650	-	650-750	350	-	690-750	480-540	8-16
BT15	-	850-810	-	-	-	780-900	480-500	15-25

Đối với các hợp kim titan khi hoá già không tạo ω hoặc với khối lượng pha này nhỏ, người ta tiến hành hóa già ở nhiệt độ thấp để tăng bền.

Hiện nay, gia công cơ nhiệt luyện đang được chú ý ứng dụng để hoá bền hợp kim titan.

Dạng gia công này đặc biệt hiệu quả đối với hợp kim titan hai pha ($\alpha + \beta$). Sau gia công cơ nhiệt luyện thích hợp, độ bền so với gia công nhiệt luyện thông thường (tôi + hoá già) cao hơn khoảng 5 ÷ 20%, đồng thời độ dẻo, đặc biệt là độ co thắt cũng tăng lên.

3.1.6.3. Hoá nhiệt luyện

Có thể cải thiện tính chất bề mặt các chi tiết từ hợp kim titan nhờ hoá nhiệt luyện.

a) Thấm nitơ

Phổ biến nhất đối với hợp kim titan là thấm nitơ thể khí. Chất thấm thường dùng là khí nitơ, hoặc hỗn hợp khí nitơ với argon.

Nhiệt độ quá trình thấm chọn khoảng 850 ÷ 980°C.

Thời gian thấm kéo dài từ 10 đến 15 giờ. Kết quả sau thấm, trên bề mặt chi tiết tạo thành lớp nitrit dày 5 ÷ 20 μm. Độ cứng của lớp này khá cao H_μ = 15.000MPa.

Lớp phía dưới là vùng α được làm giàu nitơ. Chiều dày của nó khoảng 0,1 ÷ 0,15mm và độ cứng trung bình đạt H_μ = 7.000 ÷ 9.000MPa.

Sau khi thấm, chi tiết được ủ ở 800 - 900°C trong chân không hoặc khí bảo vệ. Mục đích của ủ là khử bỏ ứng suất, ngăn ngừa sự biến giòn ở lớp thấm và tăng cường liên kết giữa lớp này với bên trong chi tiết.

Hợp kim titan được thấm nitơ có độ chống mài mòn cao, độ bền mỏi lớn, tính ổn định chống ăn mòn tốt và chịu ma sát rất tốt.

b) Thấm oxy

Thấm oxy là hình thức bão hoà oxy trên một lớp mỏng bề mặt các chi tiết từ hợp kim titan. Mục đích của công nghệ này là làm tăng khả năng chống mài mòn, chống ăn mòn và một số tính chất khác.

Nhiệt độ thấm oxy thường chọn từ 725 ÷ 825°C. Môi trường thấm là không khí. Thời gian thấm kéo dài từ 1 ÷ 5 giờ.

Chiều dày lớp thấm đạt được khoảng từ 0,02 - 0,05mm. Để tăng cường mối liên kết với bên trong, người ta ủ chi tiết đã thấm ở 750 - 850°C với môi trường bảo vệ là chân không hoặc khí trơ.

Các quá trình hoá nhiệt luyện khác hiện đang được nghiên cứu để áp dụng cho hợp kim Ti nhằm tăng cường chất lượng của vật liệu này.

3.2. HỢP KIM TIAN

3.2.1. Phân loại hợp kim titan

Các hợp kim titan được phân ra hai nhóm cơ bản:

Nhóm 1 - Hợp kim titan đúc, ứng dụng để đúc các chi tiết.

Nhóm 2 - Hợp kim titan biến dạng được sử dụng để chế tạo các chi tiết và các bán thành phẩm bằng phương pháp gia công áp lực.

Theo đặc điểm tổ chức sau thường hoá người ta chia các hợp kim titan thành ba nhóm.

Nhóm 1: Nhóm hợp kim titan α. Thuộc nhóm này có titan kỹ thuật, các hợp kim Ti - Al, Ti - Al - Sn, Ti - Al - Zr.

Nhóm 2: Nhóm hợp kim titan hai pha α + β

Thuộc nhóm 2 có các hợp kim sau đây:

Ti - Al - Mn, Ti - Al - Fe, Ti- Al - Mo, Ti - Al - Nb, Ti - Al- Cr - Mo, Ti -Al - Mo -V, Ti - Al - Fe - Cr, Ti -Al - Cr - Mo - Fe.

Ở trạng thái ủ hoặc thường hoá, tổ chức các hợp kim này gồm hai pha α và β với tỷ lệ khác nhau.

Nhóm 3: Nhóm hợp kim titan β.

Thuộc nhóm 3 gồm các hợp kim titan được hợp kim hoá cao. Ví dụ hợp kim BT15 thuộc hệ Al - Cr - Mo.

Trong trường hợp cần chi tiết hơn, người ta còn phân thành hợp kim giả α, tổ chức của nó sau ủ gồm α và khoảng 5%β.

Nói chung, các hợp kim α không thể hoá bền bằng nhiệt luyện.

Hợp kim hoá bền được bằng nhiệt luyện chủ yếu là các hợp kim hai pha α + β và hợp kim titan β.

3.2.2. Titan kỹ thuật

3.2.2.1. Tính chất

Thành phần tạp chất và ký hiệu titan kỹ thuật cho trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Thành phần và ký hiệu một số titan kỹ thuật

Ký hiệu	Tạp chất không lớn hơn, %						Nguyên tố khác
	Fe	Si	C	O_2	N_2	H_2	
BT 1 - 1	0,25	0,12	0,08	0,15	0,05	0,012	0,3
BT 1 - 0	0,18	0,10	0,07	0,12	0,04	0,010	0,3
BT 1 - 00	0,12	0,08	0,05	0,10	0,04	0,008	-

Cơ tính của titan kỹ thuật phụ thuộc vào trạng thái gia công và hàm lượng tạp chất, (bảng 3.7).

Bảng 3.7. Cơ tính của titan ở 20°C

Ký hiệu	Dạng bán thành phẩm	Cơ tính			
		σ_b, MPa	δ, %	Ψ, %	a_K, kGm/cm²
BT 1 - 00	Tấm ủ	300 - 450	25	-	-
BT 1 - 0		400 - 550	25	-	-
BT 1 - 00	Thỏi rèn và ủ	300 - 450	25	55	12
BT 1 - 0		400 - 550	20	50	10
BT 1 - 00	Ống ủ	300 - 450	20	-	-
BT 1 - 0		400 - 550	15	-	-

Ti tan có độ sạch cao không bị giòn khi thử ở nhiệt độ thấp. Độ bền nóng của titan nhỏ. Nếu tăng nhiệt độ, độ dẻo của titan tăng. Nhưng bắt đầu từ 200°C độ dẻo lại giảm xuống, đạt cực tiểu ở khoảng 450 - 500°C, sau đó lại tăng lên. Gần nhiệt độ chuyển biến thù hình, titan thể hiện tính siêu dẻo.

Nhiệt độ kết tinh lại của titan khoảng 500°C.

Titan chịu gia công áp lực nóng và nguội tốt. Có thể hàn titan bằng các phương pháp khác nhau: hàn hồ quang, hàn điểm v.v.... Mối hàn khá dẻo và có độ bền lớn.

3.2.2.2. Ảnh hưởng của tạp chất

Tạp chất trong titan được phân ra hai loại:

a) Loại tạo với titan dung dịch rắn xen kẽ gồm O_2, N_2, C, H_2...

b) Loại tạo với titan dung dịch rắn thay thế gồm Fe, Si ...

Oxy là nguyên tố làm ổn định pha α, khi hoà tan vào Ti nó gây xô lệch mạng và tăng bền. Hàm lượng oxy vượt quá giới hạn nhất định (> 0,7%) sẽ làm titan trở nên giòn.

Nitơ giống như oxy là nguyên tố gây ổn định pha α. Độ hoà tan cực đại của nitơ trong α khoảng 6,8%. Khi hạ nhiệt độ, khả năng hoà tan của nitơ trong α giảm rất nhanh. Nitơ hoá bền titan mạnh hơn oxy. Khi hàm lượng nitơ lớn hơn 0,2%, titan bắt đầu giòn.

Giải thích cơ chế biến giòn titan gây nên bởi oxy và nitơ, người ta cho rằng, khi hoà tan xen kẽ trong Ti_α, oxy và nitơ làm giảm hệ trượt của pha này. Biết rằng Ti_α có mạng sáu phương với c/a = 1,587. Do tỷ lệ c/a nhỏ, trong mạng xuất hiện các hệ trượt mới. Tăng hàm lượng nguyên tố hoà tan xen kẽ oxy, nitơ sẽ làm tỷ số c/a tăng lên. Khi c/a đạt tới giá trị 1,633, thì titan trở nên giòn như các kim loại có mạng lục giác xếp chặt khác.

Cần chú ý thêm rằng, ngoài tác dụng làm giảm hệ trượt, các tạp chất oxy, nitơ trong Ti_α còn gây hãm lệch, cản trượt theo các cơ chế khác nữa.

Cacbon hoà tan trong Ti rất nhỏ, do vậy hiệu quả hoá bền của nó rất yếu.

Khi hàm lượng vượt quá giới hạn nào đó, cacbon làm giảm độ dẻo do tiết pha cacbit TiC.

Hyđro là tạp chất rất hại. Nó tác dụng với titan tạo ra pha TiH_2. Độ hoà tan của hyđro trong titan rất nhỏ và trong Ti_β lớn hơn trong Ti_α.

Khi có mặt hyđro, titan bị giòn. Hiện tượng giòn này thường gọi là bệnh giòn hyđro.

Giòn hyđro được chia thành hai loại: loại 1 và loại 2.

Giòn loại 1 xảy ra khi hàm lượng hyđro trong hợp kim đã vượt quá giới hạn hoà tan trước khi có ứng suất tác dụng.

Như vậy thực chất giòn hyđro hoại 1 là do các phần tử TiH_2 có sẵn trong mẫu trước khi thử. Pha TiH_2 giòn và cản trượt rất mạnh.

Giòn hyđro loại 1 nhạy cảm với tốc độ biến dạng. Tốc độ biến dạng càng lớn, xu hướng giòn hyđro loại 1 càng mạnh.

Tất cả các yếu tố làm giảm độ hoà tan của hyđro trong titan đều làm tăng xu hướng nhạy cảm với giòn hyđro.

Do độ hoà tan của hyđro trong Ti_α nhỏ, nên các hợp kim titan hai pha $\alpha + \beta$ hoặc một pha β ít nhạy cảm với giòn hyđro loại 1 hơn so với các hợp kim titan α.

Giòn hyđro loại 2 khác với loại 1 trước hết ở nguồn sinh ra nó. Nguồn gây nên giòn hyđro loại 2 chỉ xuất hiện trong quá trình tác dụng của ứng suất. Khi cường độ ứng suất càng tăng, nồng độ hyđro càng lớn, nguồn gây giòn hyđro loại 2 phát triển càng mạnh.

Điều kiện để của giòn hyđro loại 2 xảy ra là quá trình biến dạng cần được tiến hành với tốc độ nhỏ.

Cơ chế gây giòn hyđro loại 2 có thể khác nhau:

Trường hợp thứ nhất, xảy ra ở các hợp kim đã tôi. Sau tôi, nếu dung dịch rắn quá bão hoà hyđro, thì dưới tác dụng lâu dài của ứng suất đặt vào, sẽ xảy ra quá trình phân hoá. Pha TiH_2 tạo thành có dạng tấm phân bố theo mặt trượt gây hãm lệch và làm giảm a_K.

Trường hợp thứ hai xảy ra ở các hợp kim có nồng độ tạp chất hyđro nhỏ, chưa vượt quá giới hạn hoà tan, nhưng chịu tác dụng lâu dài của gradien ứng suất hoặc nhiệt độ.

Dưới tác dụng của các gradien này, quá trình khuếch tán hyđro cùng với lệch xảy ra, làm hình thành các nguồn hãm lệch mới, do vậy gây giòn.

Khi tăng tỷ lệ pha β trong hợp kim, xu hướng giòn hyđro loại 2 giảm xuống. Tuy nhiên, quy luật này chỉ đúng ở nhiệt độ thường. Ở vùng nhiệt độ dưới 0^oC, chuyển từ Ti_α sang Ti_β, xu hướng giòn hyđro tăng lên rất mạnh, vì

kim loại với mạng lập phương tâm khối nhạy cảm với giòn nguội hơn mạng sáu phương xếp chặt.

Xét đến cùng, nồng độ hyđro là nguyên nhân chính gây nên biến giòn hợp kim titan trong mọi trường hợp. Để ngăn cản triệt để hiện tượng giòn này, người ta quy định cụ thể sự giảm thiểu hàm lượng hyđro cho phép trong các hợp kim titan.

Trong bảng 3.8 trình bày các giá trị hàm lượng hyđro cho phép đối với một số hợp kim titan.

Bảng 3.8. Hàm lượng hyđro cho phép trong một số hợp kim titan

Hợp kim	BT1-00	BT1-0	BT1-1	OT4-1	OT4-1B
Nồng độ hyđro cho phép	0,008	0,01	0,012	0,005	0,01

3.2.2.3. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến tổ chức và tính chất của hợp kim Ti

Thành phần hoá học ảnh hưởng rất mạnh đến tổ chức và tính chất của hợp kim titan sau đúc cũng như sau nhiệt luyện. Người ta đã so sánh ảnh hưởng của các nguyên tố khác nhau và quy đổi về hàm lượng tương đương của các nguyên tố điển hình.

a) Ảnh hưởng đến tổ chức hợp kim

Để làm chỉ tiêu định lượng phân loại vị trí của hợp kim titan theo tổ chức, Glazunov đã đưa ra khái niệm về hệ số ổn định β của hợp kim, K_β. Hệ số này cho biết hợp kim đang xét về mặt thành phần nằm ở vị trí nào trên trục nồng độ so với hàm lượng tới hạn hai, C''_{kp}. Hệ số K_β được xác định theo công thức:

$$K_\beta = \frac{C_1}{C_{1kp}} + \frac{C_2}{C_{2kp}} + \frac{C_3}{C_{3kp}} + \ldots + \frac{C_i}{C_{ikp}}, \qquad (3.14)$$

trong đó: $C_1, C_2, C_3, \ldots C_i$: hàm lượng của nguyên tố hợp kim ổn định β;

$C_{1\,kp}$, $C_{2\,kp}$, $C_{3\,kp}$,...$C_{i\,kp}$: hàm lượng tới hạn hai (C''_{kp}), lớn hơn hàm lượng này, trong các hệ hai cấu tử tương ứng, sau tôi chỉ có β(ω), còn chuyển biến mactenxit α', α'' bị cản trở hoàn toàn.

Tương ứng với đề xuất của Glazunov, người ta tiếp nhận rằng, hệ số K_β bằng không, đối với hợp kim titan α; ≤ 0,25 đối với hợp kim titan giả α; $0,3 \le K_\beta \le 0,9$ đối với hợp kim titan hai pha (α + β); $1 \le K_\beta \le 1,4$ đối với hợp kim loại chuyển tiếp; $1,6 \le K_\beta \le 2,4$ đối với hợp kim titan giả β; > 2,5 đối với hợp kim titan β.

Thành phần hoá học các loại hợp kim titan và hệ số ổn định β của chúng được trình bày trong bảng 3.9.

Để mô tả hợp kim titan, người ta còn sử dụng khái niệm hàm lượng tương đương molipđen, khi công nhận rằng tác động của tất cả các nguyên tố ổn định β có thể biểu diễn bằng hàm lượng tương đương của molipđen. Giá trị và ảnh hưởng của một nguyên tố bất kỳ tại hàm lượng tương đương molipđen hoàn toàn giống như Mo tại giá trị hàm lượng đó trên giản đồ hai cấu tử Ti - Mo.

Có thể xác định hàm lượng tương đương molipđen của nguyên tố i ổn định β bất kỳ nào đó theo tỷ lệ:

$$[M_o]_{td} = \frac{x_i\, C''_{Mo}}{C''_i}, \qquad (3.15)$$

trong đó: C''_i và C''_{Mo}: hàm lượng tới hạn thứ hai của nguyên tố hợp kim i và Mo.

Từ bảng 3.4 có thể nhận được 1% (khối lượng) molipđen tương đương 4%Ta; 3,3%Nb; 2,0%W; 1,4%V; 0,6%Cr; 0,6%Mn; 0,5%Fe; 0,8%Ni.

Khi xác định hàm lượng tương đương molipđen của một hợp kim với thành phần phức tạp, có thể một cách gần đúng sử dụng công thức sau:

$$[M_o]_{td} = \%Mo + \%Ta/4 + \%Nb/3,3 + \%W/2 + \%V/1,4 + \%Cr/0,6 + \\ + \%Mn/0,6 + \%Fe/0,5 + \%Ni/0,8 \qquad (3.16)$$

Bảng 3.9. Thành phần hoá học của các hợp kim titan biến dạng

STT	Hợp kim	K_β	Hàm lượng của nguyên tử hợp kim, % (khối lượng)					
			Al	Zr	V	Mo	Cr	nguyên tố khác
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(70	(8)	(9)
Hợp kim α								
1	BT1-00		-	-	-	-	-	-
2	BT1-0		-	-	-	-	-	-
3	BT5-1		4.0-6.0	-	-	-	-	(2.0-3.0)Sn
4	ПТ7М		1.8...2.5	2.0..3.0	-	-	-	-
Hợp kim giả α								
5	OT4-0	0.15	0.4 - 1.4	-	-	-	-	(0.5-1.3)Mn
6	OT4-1	0.23	1.5 - 2.5	-	-	-	-	(0.7-2.0)Mn
7	OT4	0.23	3.5 - 5.0	-	-	-	-	(0.8-2.0)Mn
8	ПТ3В	0.13	3.5 - 5.5	-	1.2 - 2.5	-	-	-
9	OT4-1B	0.17	2.5 - 3.5		2.0 - 3.0			
10	OT4Б	0.17	4.0 - 5.5	-	2.0 - 3.0	-	-	-
11	AT3	0.16	2.5 - 3.5				0.4 - 0.9	0.4Fe; 0.4Si
12	AT6	0.16	5.0 - 7.0				0.4 - 0.9	0.4Fe; 0.4Si
13	BT18Y	0.09	6.2 - 7.3	3.5..4.5	-	0.4 - 1.0	-	2.5Sn; 1Nb; 0.2Si
14	BT20	0.18	5.5 - 7.0	1.5 - 2.5	0.8 - 2.5	0.5 - 2.0	-	-

Bảng 3.9 *(tiếp theo)*

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Hợp kim (α + β)								
15	BT6	0.27	5.5 - 6.8	-	3.5 - 4.5	-	-	-
16	BT6K	0.27	5.5 - 6.8	-	3.5 - 5.3	-	-	-
17	BT6KT	0.27	5.5 - 6.5		3.5 - 4.5	-	-	-
18	BT14	0.33	3.5 - 6.3	-	0.9 - 1.9	2.5 - 3.8	-	-
19	BT16	0.75	1.8 - 3.8	-	4.0 - 5.0	4.5 - 5.5	-	-
20	BT3-1	0.60	5.5 - 7.0	-	-	2.0 - 3.0	0.8 - 2.3	0.3Si; 0.5Fe
21	BT8	0.30	5.8 - 7.0	0.5	-	2.5 - 3.8	-	(0.2 - 0.4)Si
22	BT8M	0.36	5	1	-	4		0.2Si; 1Sn
23	BT9	0.30	5.8 - 7.0	1.0 - 2.0	-	2.8 - 3.8	-	(0.2 - 0.35)Si
24	BT25Y	0.39	6.0 - 7.0	3.0 - 4.5		3.5 - 4.5	-	1Sn; 1W; 0.2Si
25	BT23	0.75	4.0 - 6.3	-	4.0 - 5.0	1.5 - 2.5	0.8 - 1.4	(0.4 - 0.1)Fe
Hợp kim loại chuyển tiếp								
26	BT22	1.1	4.0 - 5.9	-	4.0 - 5.5	4.0 - 5.5	0.5 - 2.0	(0.5 - 1.5)Fe
27	BT30	1.0	-	5.5	-	11	-	4.5Sn
Hợp kim giả β								
28	BT19	1.45	2.5 - 3.5	0.5 - 1.5	3.0 - 4.0	5.0 - 6.0	5.0 - 6.0	-
29	BT35	1.5	3	1	15	1	3	3Sn
30	BT32	2.0	3		8	8	1.3	1.3Fe
Hợp kim β								
31	4201	3	-	-	33	-	-	-
32	42014	3	-	0.10 - 0.70	29 - 35	-	-	0.15Si

Tương tự như tương đương molipđen, người ta cũng sử dụng hàm lượng tương đương nhôm để xét ảnh hưởng của các nguyên tố hoá bền trung tính trong các hợp kim titan phức tạp. Tương đương nhôm được xác định bằng hai phương pháp.

Cách thứ nhất dựa trên sự so sánh mức độ hoá bền dung dịch rắn α của các nguyên tố hoá bền trung tính và ổn định pha α. Ta biết, khi đưa vào titan 1% (khối lượng) nhôm, thiếc, ziriconi, oxy, silic, cacbon, nitơ sẽ làm tăng thêm độ bền chống đứt tương ứng bằng 60, 30, 20, 1250, 200, 700, 2000MPa.

Hình 3.12. Sự phân bố các hợp kim với thành phần trong bảng 3.9 trên giản đồ trong hệ toạ độ $[Al]^{tc}_{td} - [Mo]_{td}$

Vì hàm lượng nitơ, cacbon trong tất cả các hợp kim titan tương tự nhau nên có thể không cần tính đến. Khi đó tương đương nhôm (có thể gọi là tương đương nhôm về độ bền $[Al]^{b}_{td}$) sẽ được tính theo công thức:

$$[Al]^{b}_{td} = \%Al + \%Sn/2 + \%Zr/3 + 20[\%O] + 3,3[\%Si] \qquad (3.17)$$

Cách thứ hai, tương đương nhôm về tổ chức của các nguyên tố hoá bền trung tính và ổn định α $[Al]^{tc}_{td}$ sẽ được xác định từ điều kiện tạo ra α_2

trật tự hoá. Theo tiêu chí này, người ta xác định tương đương nhôm về tổ chức theo công thức sau:

$$[Al]^{tc}_{td} = \%Al + \%Sn/3 + \%Zr/6 + 10[\%O] \quad (3.18)$$

Một khối lượng tới hạn nào đó pha α_2 gây ảnh hưởng xấu đột ngột đến độ dẻo của hợp kim, sẽ không tạo ra nếu $[Al]^{tc}_{td} \leq 9\%$.

Giản đồ tổ chức trong hệ toạ độ $[Al]^{tc}_{td}$ - $[Mo]_{td}$ (hình 3.12) cho phép so sánh đầy đủ hơn thành phần pha của hầu hết các hợp kim trong bảng 3.9.

Giá trị tương đương molipđen và nhôm được tính theo thành phần hoá học trung bình của các hợp kim.

Khi tính hàm lượng tương đương nhôm, đã chấp nhận hàm lượng oxy trong các hợp kim đều giống nhau và bằng 0,1% (khối lượng).

b) Ảnh hưởng đến tính chất

Bảng 3.10. Nâng cao chỉ tiêu bền của hợp kim Ti khi hợp kim hoá

Nguyên tố hợp kim	Hợp kim α hai cấu tử thực nghiệm			Hợp kim (α + β) và giả α công nghiệp, Kn, MPa/% (khối lượng)
	K_T, MPa/% (nguyên tử)	K_n, MPa/% (nguyên tử)	K_n, MPa/% (khối lượng)	
Al (1 - 4%)	33	23	56	50 - 60
Al (4 - 7%)	52	45	85	60
Si	153	250	428	200
V	57	48	48	20 - 35
Cr	283	269	260	60 - 65
Mn	183	170	148	75 - 100
Fe	208	130	111	75 - 100
Co	195	206	270	70
Cu	90	33	25	20
Zr	46	25	13	20
Nb	20	12,5	6,4	15
Mo	280	320	160	50 - 60
Ta	45	50	13	-
Sn	70	5	2	25 - 30

Sự tăng độ bền chống đứt tức thời K_u và giới hạn chảy K_T của hợp kim titan do ảnh hưởng của 1% (nguyên tử) nguyên tố hợp kim trình bày trong bảng 3.10.

Theo cường độ tăng giới hạn chảy khi thêm 1% (nguyên tử) nguyên tố hợp kim, các nguyên tố được phân bố theo dãy sau:

Nb, Ta, Zr, Al, V, Sn, Cu, Si, Mn, Co, Fe, Mo, Cr.

Độ bền của các hợp kim titan α và giả α tăng lên một cách tuyến tính cùng với sự tăng lên của hàm lượng tương đương nhôm về hoá bền theo biểu thức sau:

$$\sigma_b = 326 + 60\,[Al]^{h}_{td}\text{ , MPa} \qquad (3.19)$$

Hiện nay, để đánh giá gần đúng độ bền của hợp kim titan, người ta sử dụng phương trình:

$$\sigma_b = K_0\sigma_0 + K_1C_1 + K_2C_2 + \ldots + K_iC_i\ , \qquad (3.20)$$

trong đó:

σ_b: độ bền tức thời khi kéo;

σ_0: độ bền của nền hợp kim;

K_0: hệ số hoá bền nền hợp kim;

K_1, K_2, ..., K_i: hệ số hoá bền do đưa thêm 1% (khối lượng) các nguyên tố hợp kim;

C_1, C_2, ..., C_i: hàm lượng các nguyên tố hợp kim trong hợp kim đang xét.

Độ bền của nền σ_0 được coi là độ bền của titan xốp (σ_x) và độ hoá bền do phụ gia đưa vào liệu (σ_f):

$$\sigma_b = \sigma_x + \sigma_f = 0{,}33HB_x + K_fC_f\ , \qquad (3.21)$$

trong đó: HB_x: độ cứng của titan xốp sử dụng;

K_f: hệ số hoá bền do đưa thêm phụ gia;

C_f: phần trăm phụ gia đưa vào liệu.

Trên cơ sở phân tích thống kê các chỉ tiêu cơ tính và thành phần hoá học, đã lập được các phương trình xác định hiệu quả hoá bền hợp kim titan bằng các nguyên tố hợp kim như sau (đơn vị đo là MPa):

1) đối với titan:

$$\sigma_b = 1,18\sigma_0 + 45C_{Al}$$

2) đối với hợp kim OT4-0, BT5, BT5-1 và BT6:

$$\sigma_b = 1,23\sigma_0 + 63C_{Al} + 100C_{Mo} + 30C_{Sn} + 20C_V$$

3) đối với hợp kim BT8:

$$\sigma_b = 1,32\sigma_0 + 60C_{Al} + 50C_{Mo} + 200C_{Si}$$

4) đối với hợp kim BT3-1:

$$\sigma_b = 1,27\sigma_0 + 50C_{Al} + 60C_{Mo} + 200C_{Si} + 100C_{Fe}$$

Sự tăng hệ số K_0 từ Ti kỹ thuật (1,18) đến các hợp kim hai và ba cấu tử (1,23) và tiếp theo đến các hợp kim phức tạp (1,27 - 1,32) là do sự tương tác lẫn nhau giữa các nguyên tố hợp kim và tạp chất tạo ra hoá bền bổ sung.

3.2.3. Hợp kim titan biến dạng

Nói chung các hợp kim Ti_α biến dạng không hoá bền được bằng nhiệt luyện, chúng được ứng dụng ở trạng thái ủ.

Nhược điểm của hợp kim loại này là có xu hướng nhạy cảm mạnh với giòn hydro loại 1.

Thành phần và tính chất của một số hợp kim Ti_α cho trong bảng (3.11).

Theo thành phần và tổ chức, hợp kim Ti_α được phân thành 6 phân nhóm.

3.2.3.1. Hợp kim phân nhóm I

Hợp kim điển hình của phân nhóm này là BT5. Thành phần hợp kim chỉ gồm hai nguyên tố Ti và Al, (bảng 3.11).

BT5 có thể chịu biến dạng nóng như rèn, cán và dập khá tốt.

Có thể ứng dụng tất cả các dạng hàn đối với hợp kim này. Khi thử kéo thấy rằng độ bền mối hàn đạt tới 90% độ bền hợp kim.

Với hàm lượng tạp chất hydro lớn hơn 0,015%, hợp kim bắt đầu có xu hướng giòn.

Bảng 3.11. Thành phần hoá học và cơ tính của hợp kim Ti_{α}

Ký hiệu hợp kim	Hàm lượng nguyên tố hợp kim			Cơ tính trong trạng thái ủ		
	Al	Mn	Nguyên tố khác	σ_b, MPa	δ, %	a_K, kGm/cm^2
BT1 - 00	-	-		300 - 450	30	
BT - 0	-	-		400 - 550	30	
BT5	5	-		750 - 790	12 - 15	3 - 6
BT5-1	5	-	2,5 Sn	790 - 950	12 - 25	4 - 9
OT4-0	0,8	0,8		500 - 650	25 - 40	6 - 10
OT4-1	1,5	1,0		600 - 750	20 - 40	5 - 10
OT4	3,5	1,5		700 - 900	40 - 15	5 - 13
BT4	5	1,5		850 - 1050	15 - 10	5 - 10
OT4-2	6,0	1,5		1000 - 1200	12 - 20	4 - 8
AT2	-	-	2 Zr, 1 Mo	600 - 750	20	-
AT3	3	-	1,5 (Fe, Gr, Si, B)	750 - 900	12	-
AT4	4,0	-	1,5 (Fe, Gr, Si, B)	850 - 1050	10	-
BT20	6,0	-	2Zr, Mo, 1V	950 - 1100	-	-
TC5	5,0	-	2Zr, 3Sn, 2V	950 - 1100	8	-
BT18	7,5	-	11Zr, 0,7Mo, 1Nb, 0,3Si	1100	9	2 - 4

3.2.3.2. Hợp kim phân nhóm 2

Những hợp kim phân nhóm 2 ngoài nhôm còn chứa các nguyên tố hoá bền trung tính (không gây ảnh hưởng đến tính ổn định của α và của β) như Sn và Zr.

Sn có tác dụng cải thiện tính chất công nghệ, ngăn cản hiện tượng oxy hoá và nâng cao khả năng chống dão. Hợp kim nhóm 2 có tính ổn định nhiệt khá cao. BT5-1 là hợp kim điển hình của hệ Ti - Al - Sn. Hợp kim này có tính chất công nghệ tốt, được ứng dụng ở nhiệt độ thấp hơn 500°C.

- Ziriconi (Zr) ít ảnh hưởng đến cơ tính của hệ hợp kim Ti - Al, ở nhiệt độ thường.

Ở nhiệt độ cao, Zr có ảnh hưởng tốt, làm tăng độ bền lâu và khả năng chống dão.

3.2.3.3. Hợp kim phân nhóm 3

Hợp kim phân nhóm 3 còn gọi là hợp kim giả α. Ở nhiệt độ thường, trong tổ chức các hợp kim này ngoài pha α còn có khoảng 1- 5%β.

Về thành phần, ngoài Ti, Al, những hợp kim phân nhóm này còn chứa các nguyên tố ổn định β với hàm lượng nhỏ hơn giới hạn hoà tan.

Những hợp kim thông dụng của phân nhóm này đều được tạo ra trên cơ sở hệ Ti - Al - Mn.

Nhược điểm của các hợp kim phân nhóm 3 là độ nhạy cảm với giòn hydro rất lớn.

Thành phần và cơ tính một số hợp kim phân nhóm 3: OT4-0, OT4-1, OT4 trình bày trong bảng 3.11.

3.2.3.4. Hợp kim phân nhóm 4

Trong thành phần của hợp kim phân nhóm 4 ngoài nhôm, còn chứa các nguyên tố ổn định pha β (Mo, Nb, Si, V) và các nguyên tố hoá bền trung tính (Zr).

Về mặt tổ chức, các hợp kim phân nhóm này cũng thuộc loại giả α.

Những hợp kim điển hình của phân nhóm 4 là BT20 và BT18. So với các hợp kim nhóm 1 và 2, hợp kim nhóm này có độ bền cao hơn. Độ bền nóng của hợp kim phân nhóm 4 tương đối lớn.

BT20 có khả năng làm việc tới 500°C. Còn BT18 có thể làm việc ở nhiệt độ cao hơn: 550 ÷ 600°C.

Hợp kim TC5 thuộc hệ (Ti - Al - Zr - Sn) và AT3, AT4 thuộc hệ (Ti - Al - Fe - Cr - Si - B) cũng là những hợp kim thuộc phân nhóm 4, độ bền nóng của các hợp kim này khá cao.

3.2.3.5. Hợp kim phân nhóm 5

Các hợp kim phân nhóm 5 không chứa nhôm, thành phần của chúng chứa các nguyên tố hoá bền trung tính (Zr) và cả các nguyên tố ổn định β, với thành phần xấp xỉ giới hạn hoà tan trong α.

AT2 là hợp kim điển hình của phân nhóm này.

Ưu điểm của hợp kim này là có khả năng giữ độ dẻo, dai va đập cao ở nhiệt độ thường và cả ở nhiệt độ hydro lỏng.

3.2.3.6. Hợp kim phân nhóm 6

Về mặt tổ chức các hợp kim phân nhóm 6 có đặc điểm là ngoài pha α, còn chứa pha liên kim loại.

Hợp kim IMITi230 thuộc nhóm này, có thành phần gồm Ti và 2,5% Cu. Ở trạng thái ủ và tôi, nó khá dẻo, tương tự như titan kỹ thuật.

Khi hoá già, độ bền hợp kim tăng khoảng 30 -50% do hiệu ứng hoá bền phân tán.

3.2.4. Hợp kim titan biến dạng hai pha α + β

Hợp kim titan biến dạng hai pha (α + β) được chia ra năm phân nhóm, phụ thuộc vào tính chất và thành phần nguyên tố hợp kim.

Trong bảng 3.12 trình bày thành phần, ký hiệu một số hợp kim titan hai pha điển hình.

Bảng 3.12. Thành phần và cơ tính một số hợp kim titan hai pha α + β

Hợp kim	Thành phần các cấu tử cơ bản,% (Ti còn lại)						Cơ tính trong trạng thái ủ		
	Al	BT6C	Cr	Mo	Si	Fe	σ_b, MPa	δ, %	a_K, kG.m/cm^2
BT6C	5,7	4	-	-	-	-	850 - 1000	>12	5 - 8
BT6	6,2	5	-	-	-	-	950 - 1100	>8	4 - 8
BT8	6,5	-		3,5	0,3	-	1050 - 1250	10 - 15	3 - 6
BT9	6,5	-	2Zr	3,5	0,2	0,2	1100 - 1300	8 - 14	2 - 5
BT14	5,5	1	-	3,0	-	-	1150 - 1450	6 - 10	3
BT16	2,5	4,5	-	4,5	-	-	1000 - 1200	4 - 6	4 - 6
BT3-1	6,0	-	2	2,5	0,2	1	1000 - 1600	10 - 16	3 - 6
BT22	5,0	5,0	1	5,0	-	1	1100 - 1250	4 - 12	3
BT23	4,5	4,5	1	2,0	-	0,6	1100 - 1250	8	-

3.2.4.1. Hợp kim phân nhóm 1

Hợp kim phân nhóm này chỉ chứa các nguyên tố ổn định pha β. Ví dụ Ti8Mn có 8%Mn hoặc Ti14A có 2%Cr, 2%Mn, 2%Fe. Độ dẻo công nghệ của những hợp kim này khá cao.

Nhược điểm lớn của chúng là không ổn định nhiệt và tính hàn kém. Trong thực tế, những hợp kim phân nhóm 1 hầu như không được ứng dụng.

3.2.4.2. Hợp kim phân nhóm 2

Đặc điểm của hợp kim phân nhóm 2 là thành phần của nó có nhôm và các nguyên tố ổn định β không tạo cùng tích.

Một số hợp kim nhóm 2 như BT6C, BT6, BT8, BT14, BT16 có thành phần và tính chất cho trong bảng 3.12.

Hợp kim BT6 và BT6C tạo ra trên cơ sở hệ Ti - Al - V. BT6C chứa Al và V với lượng nhỏ hơn, do vậy tính hàn cao hơn BT6.

Sau khi ủ, tổ chức các hợp kim này gồm α với khoảng 10%β.

Tổ chức sau tôi phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ nung.

Nếu tôi ở nhiệt độ < 750°C tổ chức nhận được sẽ gồm α + β. Khi nâng nhiệt độ tôi cao hơn, lần lượt tổ chức tạo ra sẽ là α + α' + β, α + α' và α'.

Đặc điểm quan trọng của hợp kim phân nhóm 2 là khi chuyển biến pha không tạo thành ω.

Do vậy, cho phép hoá già các hợp kim này ở nhiệt độ thấp, khoảng 450 - 500°C. Hiệu ứng hoá bền thu được khá lớn. Hợp kim BT6 tổng hợp được các tính chất bền, dẻo và tính công nghệ tốt. Nó là một trong những hợp kim titan hai pha chịu hàn tốt nhất.

BT8 là hợp kim titan phân nhóm 2 có thành phần gồm Ti, Al, Mn và Si. Độ bền của BT8 cao hơn BT6 do hàm lượng hợp kim cao hơn.

Hợp kim này có thể ứng dụng ở trạng thái ủ, hoặc sau nhiệt luyện tăng bền.

Quy trình ủ thông dụng của BT8 là ủ đẳng nhiệt, nung lên 920 - 950^{0}C, làm nguội ngoài không khí đến 590 ± 10^{0}C, giữ nhiệt 1 giờ. Nung theo quy trình này, BT8 có tính ổn định nhiệt khá cao.

Để hoá bền, BT8 được nhiệt luyện theo chế độ tôi và hoá già.

Sau khi tôi từ 920 - 940^{0}C tổ chức hợp kim sẽ là α, β và α". Hoá già tiến hành ở 500 - 600^{0}C trong 1 - 6 giờ. Do sự phân hoá β và α", độ bền hợp kim sẽ tăng lên.

BT8 chịu biến dạng nóng tốt, nhưng hàn kém. Nhiệt độ làm việc của hợp kim này khoảng 450 - 500^{0}C.

Hợp kim BT14, BT16 đều thuộc hệ Ti - Al - Mo -V. Trong trạng thái ủ tổ chức của chúng gồm hai pha α và β.

Đối với hợp kim BT14, tỷ lệ pha β trong tổ chức sau ủ chiếm 10% còn BT16 - 25%.

Sở dĩ lượng pha β trong BT16 nhiều hơn là do hợp kim này có hàm lượng các nguyên tố ổn định β cao hơn.

Cơ tính của BT14 và BT16 phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ tôi.

Nếu tôi hai hợp kim này ở nhiệt độ khoảng 700 - 900^{0}C, giới hạn chảy sẽ giảm xuống.

Đặc điểm này rất thuận lợi cho việc gia công biến dạng tạo hình các chi tiết phức tạp từ BT16 và BT14.

Nhiệt luyện hoá bền các hợp kim này, bao gồm tôi và hoá già.

Vì hợp kim BT16 chứa ít nhôm và nhiều nguyên tố ổn định β hơn BT14, nên sau khi tôi từ nhiệt độ thích hợp, độ dẻo công nghệ của nó cao hơn và sau khi hoá già, độ bền đạt cao hơn.

3.2.4.3. Hợp kim phân nhóm 3

Các hợp kim phân nhóm 3, trong thành phần ngoài Al còn các nguyên tố ổn định β tạo cùng tích.

Hợp kim điển hình của nhóm này là BT3 chứa 5%Al và 2,5%Cr.

Trong trạng thái cân bằng, ở nhiệt độ thường tổ chức BT3 gồm α và $TiCr_2$.

Phản ứng cùng tích $\beta \rightarrow [\alpha + TiCr_2]$ tuy xảy ra với tốc độ rất chậm, nhưng hậu quả của nó rất nguy hại, làm hợp kim trở nên giòn.

Chính vì vậy BT3 hầu như không được ứng dụng trong thực tế.

3.2.4.4. Hợp kim phân nhóm 4

Thành phần các hợp kim phân nhóm 4 so với phân nhóm 3 có thêm các nguyên tố ổn định β không tạo cùng tích.

Do có thêm các nguyên tố này, tính ổn định nhiệt của những hợp kim phân nhóm 4 cao hơn phân nhóm 3.

Hợp kim BT 3 - 1 có thành phần trong bảng 3.12.

Do ảnh hưởng của Mo, phản ứng cùng tích $\beta \rightarrow [\alpha + TiCr_2]$ bị ngăn cản, hầu như không xảy ra.

Nhiệt độ làm việc của BT3-1 có thể đạt tới 400 - 450°C.

3.2.4.5. Hợp kim phân nhóm 5

Hợp kim phân nhóm 5 có thành phần hoá học phức tạp. Ở đây, nguyên tắc hợp kim hoá nhiều loại nhưng ít lượng được áp dụng.

Hợp kim điển hình của nhóm này là BT22 chứa đồng thời Al - V - Mo - Cr - Fe.

Tổng lượng nguyên tố hợp kim đạt xấp xỉ nồng độ tới hạn hai C''_{kp}.

Sau ủ BT22 có tổ chức gồm α và β với khối lượng tương đương nhau. Chính vì vậy BT22 thuộc loại hợp kim Ti có độ bền sau ủ cao nhất.

Nhiệt luyện hoá bền làm giảm độ dẻo của BT22 khá mạnh. Vì thế, hợp kim này chủ yếu được ứng dụng sau ủ.

3.2.5. Hợp kim titan β

Hợp kim titan β có thể phân thành hai phân nhóm: ổn định và không ổn định nhiệt động học.

Để tạo ra các hợp kim ổn định nhiệt động học, cần phải hợp kim hoá bằng các nguyên tố có mạng lập phương thể tâm ở nhiệt độ thường và hoà tan vô hạn trong Tiβ, như là V, Mo, Nb, Ta.

Các nguyên tố này thường có khối lượng riêng rất lớn. Với hàm lượng cần thiết để tạo ra tổ chức β ổn định nhiệt động học, khối lượng riêng của hợp kim titan sẽ tăng lên rất nhiều. Do vậy ưu thế là vật liệu nhẹ của hợp kim này mất đi.

Chính vì lý do ấy, thực tế các hợp kim Ti_β ổn định nhiệt động học không được ứng dụng.

Các hợp kim Ti_β không ổn định nhiệt động học, có khả năng ứng dụng thực tế, được trình bày trong bảng 3.13.

Bảng 3.13. Thành phần và cơ tính hợp kim Ti_β

Hợp kim	Thành phần các cấu tử cơ bản,% (Ti còn lại)							Cơ tính trong trạng thái ủ	
	Al	Cr	Mo	V	Sn	Fe	Zn	σ_b, MPa	δ, %
BT15	3	11	8	-	-	-	-	1300 - 1500	6
B120VCA	3	11	-	13	-	-	-	1500 - 1050	3 - 6
Ti1A18V5Fe	1	-	-	8	-	5	-	1500	6
BetaIII	-	-	11,5	-	4,5	-	5,5	1400 - 1450	7 - 11
BT1	3	5,5	7	-	-	3	-	1420 - 1700	7 - 10

Hợp kim điển hình của nhóm này là BT15.

Ở vùng 600°C, BT15 kém ổn định nhất. Tại nhiệt độ này, hợp kim bắt đầu phân hoá sau khi giữ 30 phút, hình 3.13.

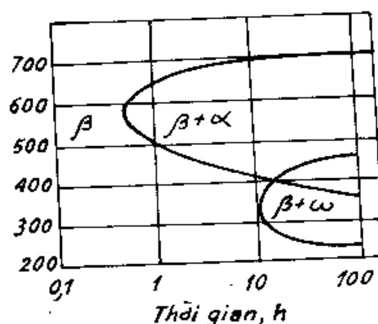
Sau khi tôi từ 780 - 800°C trong nước, hợp kim có tổ chức một pha β. Độ bền lúc này không cao, nhưng độ dẻo lớn (σ_b = 860 ÷ 950MPa), δ = 20%, Ψ = 60%.

Để tăng bền, hợp kim được hoá già phân cấp theo chế độ:

Hoá già lần 1 ở 450°C trong 25 giờ, tiếp theo hoá già lần 2 ở 560°C trong 15 phút. Tổ chức nhận được lúc này gồm nền β và các phần tử α phân tán.

Với tổ chức như vậy, BT15 có σ_b = 1300 ÷ 1500 MPa, δ= 6%.

Nhiệt độ làm việc của hợp kim này có thể đạt tới 350°C.



Hình 3.13. Giản đồ chuyển biến đẳng nhiệt của hợp kim BT15.

Nguyên tắc nâng cao tính ổn định nhiệt của hợp kim titan β là tăng cường chủng loại nguyên tố đưa vào với hàm lượng thích hợp.

Ví dụ hợp kim với thành phần: 17%Mo, 5,5%Cr, 3%Fe, 3%Al và hợp kim với: 3%Al, 6%V, 4%Mo, 10%Cr là những hợp kim có độ bền cao và tính ổn định nhiệt lớn.

Tính hàn của các hợp kim Ti_{β} kém, độ bền mối hàn nhỏ, tổ chức vùng lân cận mối hàn rất thô to. Chính vì các nhược điểm này, việc ứng dụng các hợp kim Ti_{β} còn bị hạn chế.

3.2.6. Hợp kim titan đúc

Hợp kim titan đúc dùng để đúc các chi tiết. Thành phần, ký hiệu và tính chất của một số hợp kim titan đúc cho trong bảng 3.14.

Tính đúc của hợp kim titan khá tốt. Do chặng kết tinh nhỏ, độ chảy lỏng của hợp kim titan lớn, mật độ thỏi đúc cao, độ ngót tuyến tính của hợp kim titan khi đúc là 1%, co ngót thể tích khoảng 3%.

Tuy vậy, công nghệ đúc các chi tiết từ hợp kim titan có nhiều khó khăn vì hợp kim này tác dụng với hầu hết các vật liệu chịu nóng làm khuôn.

Hợp kim titan đúc được ứng dụng rộng rãi nhất là BT5Л. Ưu điểm của nó là tính đúc tốt, rẻ tiền. Hợp kim này có thể làm việc lâu dài ở 400°C. Nhược điểm của BT5Л là độ bền nhỏ.

Bảng 3.14. Thành phần và cơ tính một số hợp kim titan đúc

Hợp kim	Thành phần hoá học, % (Ti còn lại)					Cơ tính		
	Al	Cr	Mo	B	Si	σ_b, MPa	δ, %	a_K, kG.m/cm^2
Ti	-	-	-	-	-	450	15	5
BT5Л	5	-	-	-	-	700	6	3
BT3-1Л	5,5	2	2	-	0,2	1050	5	3
BT14Л	5,0	0,5	3,0	1,0	0,5Fe	900	5	3
BTЛ1	5	-	-	-	1	850	5	1,5
BT231Л	3,6	0,35	0,7	1,2	5Zr; 0,35Fe	1000	4	2

Hợp kim titan đúc có độ bền cao nhất là BT3-1Л. Độ dẻo, tính đúc của hợp kim này kém thua BT5Л. Tổ chức thỏi đúc từ BT3-1Л gồm α, β và α'. Độ phân tán của các pha này phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ nguội khi đúc. Tính ổn định nhiệt và độ bền nóng của BT3-1Л khá cao.

Hợp kim này có thể làm việc lâu dài ở 450°C. Nói chung so với hợp kim biến dạng, hợp kim titan đúc có độ bền, độ dẻo, nhỏ hơn, giới hạn mỏi cũng thấp hơn.

3.2.7. Lĩnh vực ứng dụng titan và hợp kim của nó

Về mặt tổng hợp các tính chất cơ lý, hợp kim titan là loại vật liệu kết cấu vạn năng.

Nó không bị giòn lạnh, có khả năng chống ăn mòn cao tương đương các hợp kim Cu - Ni tốt nhất. Hợp kim titan không có từ tính và vượt trên phần lớn các hợp kim kết cấu khác về độ bền riêng.

Chính vì vậy, các hợp kim titan dần dần trở thành vật liệu hàng không và du hành vũ trụ quan trọng, đồng thời nó cũng là vật liệu rất quý giá cho công nghiệp hoá học.

Trong chế tạo máy bay, hợp kim titan có ưu điểm là tương đối nhẹ, có nhiệt độ làm việc cao hơn hợp kim nhôm.

Trước đây để chế tạo máy bay với tốc độ bình thường, người ta chủ yếu dùng hợp kim nhôm và thép. Sau này, tỷ lệ các chi tiết và bộ phận được chế tạo từ hợp kim titan dần dần tăng lên. Đến năm 1980 tỷ lệ này đạt tới 15%.

Trong các máy bay phản lực siêu âm, nhu cầu ứng dụng hợp kim titan ngày càng lớn.

Ví dụ, khối lượng hợp kim titan dùng trong máy bay phản lực siêu tốc F14 khoảng 30%, còn trong máy bay trinh sát, siêu âm B - 747 tỷ lệ này đạt 95%.

Hợp kim titan có nhiều triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực du hành vũ trụ. Vỏ các động cơ tên lửa, bình dựng nhiên liệu lỏng v.v.... đều được chế tạo từ hợp kim titan.

Trong công nghiệp hoá học và luyện kim, hợp kim titan ngày càng được sử dụng rộng rãi do chúng có tính ổn định chống ăn mòn cao.

Từ hợp kim titan, người ta chế tạo các bơm hút, đẩy chất ăn mòn, các màng lọc, các ống dẫn, van, thùng vận chuyển axit v.v...

Ứng dụng hợp kim titan, mặc dù đòi hỏi vốn đầu tư ban đầu lớn, nhưng hiệu quả kinh tế rất cao.

Chẳng hạn, một màng lọc từ hợp kim titan có thể làm việc được 20 năm. Trong khi đó, màng lọc từ thép không gỉ chỉ được một năm, do vậy chi phí trung bình hàng năm cho màng lọc loại này lớn hơn màng lọc từ hợp kim titan 3 lần.

Dần dần lĩnh vực ứng dụng hợp kim titan được mở rộng ra. Ti và hợp kim của nó được ứng dụng trong các ngành công nghiệp như: hoá chất, dầu khí, xenlulozơ, giấy, thực phẩm, luyện kim màu, chế tạo máy, năng lượng, điện tử, nguyên tử, điện hoá, vũ khí, dụng cụ phẫu thuật, ôtô, chế tạo dụng cụ thể thao (gậy chơi gôn), chế tạo các chi tiết của đồng hồ đeo tay và để trang trí. Khi thấm nitơ, trên mặt titan hình thành màng có màu vàng, đẹp không kém vàng thực.

CHƯƠNG 4

ĐỒNG VÀ HỢP KIM CỦA ĐỒNG

4.1. LÝ THUYẾT CHUNG VỀ ĐỒNG VÀ CÁC HỢP KIM ĐỒNG

4.1.1. Khái niệm chung

Đồng là một trong số những nguyên tố kim loại đầu tiên mà con người biết được. Điều này liên quan với khả năng của đồng tồn tại trong tự nhiên ở dạng nguyên sinh.

Trên thế giới, người ta đã tìm thấy những tảng quặng đồng nguyên sinh nặng tới 320kg.

Trong quá trình phát triển của loài người, đồng đóng vai trò rất quan trọng. Hiện nay đồng được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau vì nó có nhiều tính chất quý giá.

Trữ lượng của đồng nhỏ, khoảng 0,1% trọng lượng vỏ trái đất.

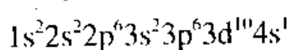
Nhịp điệu khai thác và sử dụng đồng ngày càng tăng.

Sản lượng đồng toàn thế giới (trừ các nước SNG) năm 1953 là 2,7 triệu tấn, năm 1960 là 3,8 triệu tấn, đến năm 1976 tăng lên 8,6 triệu tấn, 1995 là 9,3 triệu tấn.

4.1.2. Tính chất của đồng nguyên chất

Trong bảng tuần hoàn Mendeleev, đồng có số thứ tự 29 thuộc nhóm IB với nguyên tử lượng bằng 63,57.

Cấu hình điện tử của đồng có dạng:



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$$

Đồng chỉ tồn tại ở một dạng thù hình α với kiểu mạng lập phương tâm mặt, hằng số mạng a = 0,3608nm. Một số tính chất vật lý điển hình của đồng cho trong bảng 1.1 chương 1.

Đồng có những tính chất đặc trưng tiêu biểu của kim loại, đó là độ dẫn điện, dẫn nhiệt rất cao và độ dẻo cao.

Thế điện cực của đồng dương hơn so với hydro, do vậy nó là kim loại có tính ổn định chống ăn mòn tốt.

Trong khí quyển, đồng hầu như không bị ăn mòn.

Sở dĩ như vậy bởi vì đồng là kim loại có thế điện cực dương và trong khí quyển trên bề mặt của đồng hình thành lớp màng sít chặt bảo vệ tốt.

Trong nước biển, đồng bị ăn mòn không đáng kể.

Các dung dịch axit clohydric, sunfuric loãng, không có oxy hoặc các chất oxy hóa khác tác dụng yếu lên đồng. Ngược lại, dung dịch axit có chứa oxy và các chất oxy hóa khác gây ăn mòn đồng rất mạnh.

Dung dịch amoniac, các muối amoni là những môi trường gây phá hủy đồng nhanh. Đồng có khả năng chịu đựng tốt trong nhiều môi trường hữu cơ hoạt tính như rượu, các axit axetic, xitric, lactic, oxalic,v.v..

Để xác định khối lượng hao hụt của đồng khi bị ăn mòn, người ta dùng công thức:

$$W = KV\gamma, \qquad (4.1)$$

trong đó: W: hao hụt khối lượng đồng, g/m^2. ngày đêm;

K: hệ số chuyển đơn vị có giá trị bằng 2,74;

V: tốc độ ăn mòn, mm/năm;

γ: khối lượng riêng của đồng, $8,9 g/cm^3$.

Đồng tương tác với nhiều loại khí.

Ngay ở nhiệt độ thường trong không khí ẩm đồng đã bị oxy hóa tạo ra màng Cu_2O và trở nên đỏ thẫm.

Màng Cu_2O có cấu tạo sít chặt, bảo vệ đồng khỏi bị oxy hóa tiếp tục.

Trong khí quyển ẩm có chứa CO_2, bề mặt đồng bị mờ và hình thành các đốm màu xanh. Sản phẩm gỉ đồng trong điều kiện này có thành phần chủ yếu gồm $CuCO_3.Cu(OH)_2$. Gỉ đồng rất độc đối với con người.

4.1.3. Đặc điểm công nghệ sản xuất bán thành phẩm

Đồng được đúc thành thỏi có thiết diện vuông hoặc tròn. Khi đúc người ta khử oxy bằng P, Si, C, Ti, Li, Mg, Be, B, trong đó B là chất khử tốt nhất.

Phương pháp luyện trong chân không là một trong những công nghệ tiên tiến được áp dụng để luyện đồng. Các thỏi đồng đúc được gia công áp lực (cán, ép) ở vùng nhiệt độ từ 800^0C đến 950^0C. Bán thành phẩm nhận được phải xử lý bằng hóa chất để khử bỏ lớp bề mặt bị oxy hóa và biến cứng.

Đồng dẻo nên chịu biến dạng nguội rất tốt. Trong quá trình biến dạng nguội cần ủ trung gian. Để tránh phế phẩm, người ta ủ đồng trong khí bảo vệ có tính hoàn nguyên, ví dụ khí đốt tự nhiên, khí cốc hóa v.v.

Đồng sau biến dạng bị textua mạnh. Trạng thái textua phụ thuộc vào dạng gia công. Sau khi kéo sợi, quan sát thấy khoảng 60% tinh thể định hướng theo phương <111> và 40% theo phương <100>.

Trong tấm cán nguội, mặt tinh thể {100}song song với mặt tấm, còn phương <112> song song với phương cán.

Tính dị hướng của đồng thể hiện rất mạnh sau khi cán.

Giới hạn bền của các tấm đồng theo phương cán và phương vuông góc với chiều cán hầu như bằng nhau. Theo phương tạo với lực cán 45^0 giới hạn bền có giá trị nhỏ nhất.

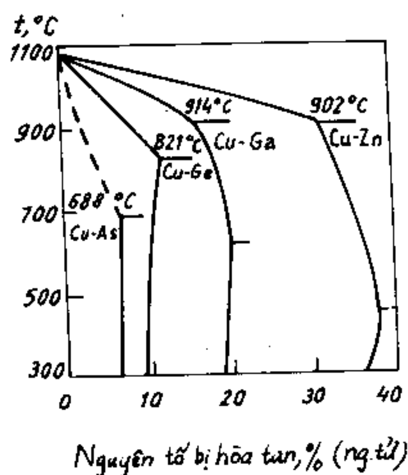
Tính dị hướng của đồng thường gây nên phế phẩm ở các chi tiết đã được gia công áp lực. Ví dụ vật dập từ đồng tấm textua thường bị phế phẩm do co mép không đều, tạo thành dạng lượn sóng.

Để giảm tới mức nhỏ nhất tính dị hướng của đồng, người ta áp dụng công nghệ ủ hợp lý hoặc hợp kim hóa bằng các nguyên tố thích hợp.

4.1.4. Tương tác của đồng với các nguyên tố hợp kim

Đồng với các nguyên tố Au, Ni, Pd, Pt, Mn có thể hòa tan vô hạn vào nhau và không tạo ra hợp chất hóa học. Tuy vậy chỉ có Ni, Mn trong số đó được dùng làm nguyên tố hợp kim trong hợp kim Cu.

Các nguyên tố Ti, Pb, Se, Te hoàn toàn không tan trong đồng ngay cả ở thể lỏng.



Hình 4.1. Độ hòa tan của Zn, Ga, Ge, và As trong Cu

Khi nghiên cứu giản đồ pha của đồng với các nguyên tố thuộc nhóm IIB, IIIA, IVA và VA, bảng tuần hoàn Mendeleev người ta phát hiện thấy một số quy luật sau:

- Giản đồ pha của đồng với các nguyên tố cùng một nhóm xét ở vùng giàu đồng rất giống nhau.
- Độ hòa tan của nguyên tố hợp kim trong đồng giảm xuống khi tăng hóa trị, (hình 4.1).

Ví dụ: đi từ Zn nhóm IIB đến As nhóm VA độ hòa tan trong đồng giảm từ 39% xuống 6,7% , (hình 4.1).

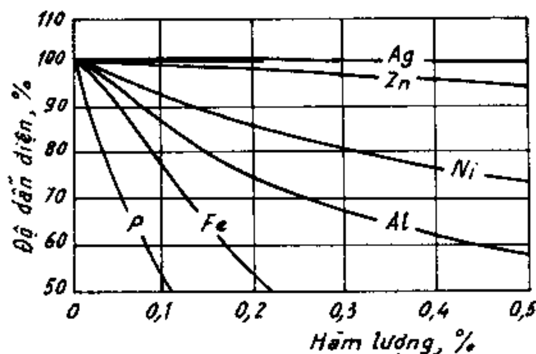
- Độ hòa tan cực đại của các nguyên tố trong đồng tương ứng với cùng một nồng độ điện tử Ce_{th} = 1,4.
- Khi tăng hàm lượng nguyên tố hợp kim, sau vùng α bao giờ cũng xuất hiện vùng pha β với mạng lập phương tâm khối.

Theo Hume-Rothery sự cân bằng của pha α và β trong các hệ này quyết định bởi nồng độ điện tử.

Ví dụ trong các hệ Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al, Cu-Be, Cu-Si sau vùng pha α sẽ xuất hiện pha β ứng với nồng độ điện tử Ce = (1,4 ÷ 1,5) tương ứng với các công thức sau: CuZn, Cu_5Sn, Cu_3Al, CuBe, Cu_5Si.

4.1.5. Ảnh hưởng của tạp chất đến tổ chức và tính chất của đồng

Tạp chất trong đồng gồm nhiều nguyên tố.



Hình 4.2. Ảnh hưởng của các nguyên tố đến độ dẫn điện của đồng.

Theo đặc điểm tương tác của chúng với đồng, người ta phân ra b nhóm.

- Nhóm tạp chất hòa tan trong đồng tạo dung dịch rắn thay thế.

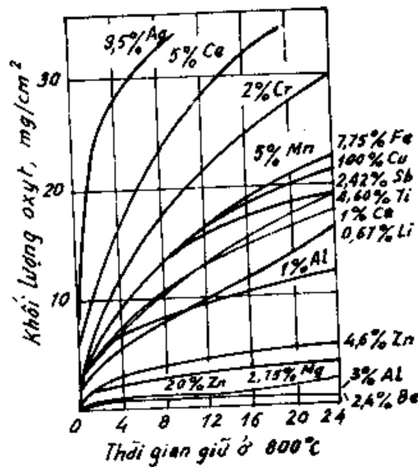
- Nhóm á kim hầu như không tan trong đồng và tạo hợp chất hóa học
- Nhóm các nguyên tố tạo với đồng cùng tinh dễ chảy.

Nhìn chung hầu hết các tạp chất đều làm giảm độ dẫn điện và dẫn nhiệt của đồng, (hình 4.2).

Tạp chất gây ảnh hưởng khác nhau và phức tạp đến khả năng ổn định chống ăn mòn của đồng trong các môi trường hoạt tính.

Hầu hết các tạp chất làm tăng tốc độ oxy hóa đồng ở nhiệt độ cao. Trên hình 4.3 chỉ ra ảnh hưởng của các nguyên tố khác nhau đến tốc độ oxy hóa đồng ở nhiệt độ 800^{0}C.

Sau đây, trình bày cụ thể hơn ảnh hưởng của từng nhóm tạp chất đến tổ chức và tính chất của đồng.



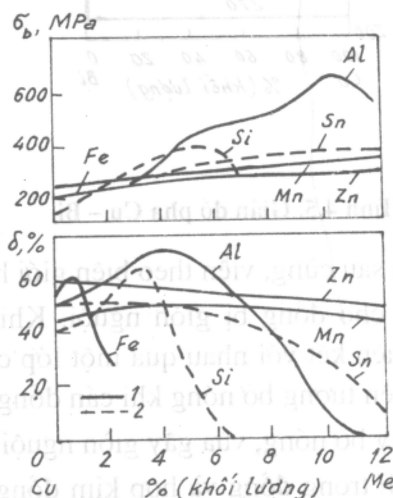
Hình 4.3. Ảnh hưởng của các nguyên tố khác nhau đến độ oxy hoá đồng ở 800^{0}C.

4.1.5.1. Nhóm các nguyên tố hòa tan vào đồng tạo dung dịch rắn thay thế

Nhóm này gồm các nguyên tố Al, Fe, Ni, Zn, Ag, Au, Pt, Cd, Si, Sn, v.v..

Với hàm lượng nhỏ, các tạp chất này hầu như không ảnh hưởng đến cơ tính của đồng.

Khi tăng hàm lượng của chúng, một số nguyên tố gây ảnh hưởng tốt. Ví dụ: Zn, Sn, Al, Mn, Si, Ni, Fe, v.v... gây hóa bền đồng khá mạnh, trong khi vẫngiữ độ dẻo tương đối cao đến một nồng độ xác định, (hình 4.4).



Hình 4.4. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến cơ tính của đồng :

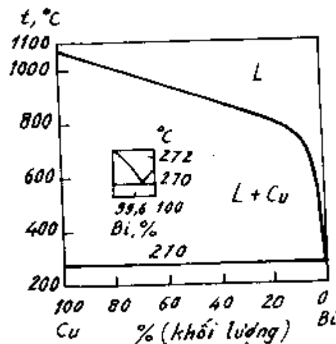
1. trạng thái ủ; 2. trạng thái đúc.

Những nguyên tố này được ứng dụng làm nguyên tố hợp kim của đồng.

4.1.5.2. Nhóm các nguyên tố tạo với đồng cùng tinh dễ chảy

Các nguyên tố điển hình của nhóm này là Sb, Pb, Bi. Tạp chất Bi gây ảnh hưởng xấu đến cơ tính và tính chất công nghệ của đồng.

Cùng tinh (Cu - Bi) với thành phần 99,8% Bi nóng chảy ở 270^0C ; (hình 4.5).



Hình 4.5. Giản đồ pha Cu – Bi.

Cùng tinh kết tinh sau cùng, viền theo biên giới hạt.

Tổ chức này làm cho đồng bị giòn nguội. Khi tiến hành gia công biến dạng nóng, các hạt liên kết với nhau qua một lớp cùng tinh đã bị chảy. Đó là nguyên nhân của hiện tượng bở nóng khi cán đồng có tạp chất Bi.

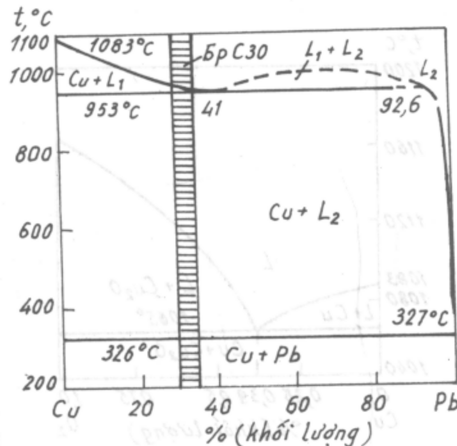
Như vậy Bi vừa gây bở nóng, vừa gây giòn nguội.

Lượng Bi quy định trong đồng và hợp kim đồng biến dạng nhỏ hơn 0,002%; còn trong hợp kim đúc không quá 0,005%.

Để hạn chế tác hại của Bi người ta có thể hợp kim hóa thêm trong đồng một lượng hợp lý các nguyên tố Co, Ce, Zr, Mg. Lúc này Bi sẽ tham gia trong các hợp chất khó chảy, ít gây ảnh hưởng xấu đến tính chất của đồng.

Sb tương tự Bi làm giảm cơ tính và tính chất công nghệ của đồng nhưng mức độ ảnh hưởng yếu hơn. Điều này chủ yếu là do Sb hòa tan trong đồng nhiều hơn so với Bi. Sb làm giảm độ dẫn điện, dẫn nhiệt của đồng khá mạnh. Quy định lượng Sb trong đồng làm dây dẫn không vượt quá 0,002%.

Pb là nguyên tố hầu như không tan trong đồng. Nó tạo ra cùng tinh nóng chảy ở nhiệt độ 327^{0}C, (hình 4.6). Cùng tinh phân bố ở biên giới hạt gây bở nóng.



Hình 4.6. Giản đồ pha Cu - Pb.

Để tránh hiện tượng này người ta quy định hàm lượng Pb trong đồng không vượt quá 0,005%.

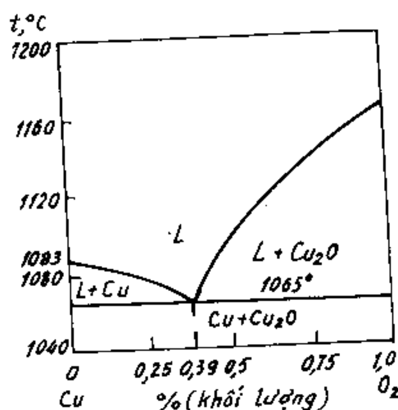
Nhờ hợp kim hóa một lượng thích hợp các nguyên tố Ca, Ce, Zr để tạo ra các hợp chất khó chảy với Pb người ta cũng hạn chế bớt tác hại của Pb gây bở nóng.

Pb không gây giòn nguội như Bi. Nó gây ảnh hưởng tốt đến khả năng cắt gọt của đồng. Như vậy trong những trường hợp không yêu cầu gia công áp lực nóng mà chỉ yêu cầu cắt gọt, để đảm bảo dễ gãy phoi thì chì tỏ ra là nguyên tố có lợi.

4.1.5.3. Nhóm các á kim hầu như không tan trong đồng và tạo hợp chất hóa học

Các nguyên tố điển hình của nhóm này gồm P, Se, S, O, Te, As v.v… Oxy hòa tan trong đồng rất ít.

Ở vùng nhiệt độ khoảng 1060°C, độ hòa tan của oxy trong đồng chừng 0,011%. Oxy tạo với đồng hợp chất Cu_2O và tạo cùng tinh (Cu + Cu_2O) nóng chảy ở 1065°C, (hình 4.7). Cu_2O khi đúc phân bố dọc theo biên giới hạt.

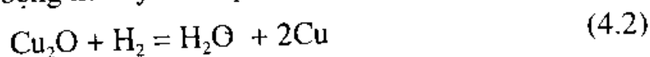


Hình 4.7. Giản đồ pha Cu - O_2

Sau gia công áp lực như cán, ép, v.v. Cu_2O phân tán thành các phần tử riêng biệt. Trên kính hiển vi phần tử Cu_2O có dạng đốm tròn màu xanh khi quan sát trong ánh sáng thường. Dưới ánh sáng phân cực, các phần tử Cu_2O chuyển thành màu đỏ. Oxy làm giảm tính dẻo và các tính chất công nghệ khác của đồng.

Đồng có tạp chất Cu_2O khi ủ trong môi trường hoàn nguyên chứa hyđro sẽ bị nứt. Hiện tượng này thường gọi là bệnh nứt hydro.

Cơ chế gây ra bệng nứt hyđro là phản ứng tạo hơi nước:



$$Cu_2O + H_2 = H_2O + 2Cu \quad (4.2)$$

Hơi nước tạo ra gây nên áp suất lớn làm nứt đồng.

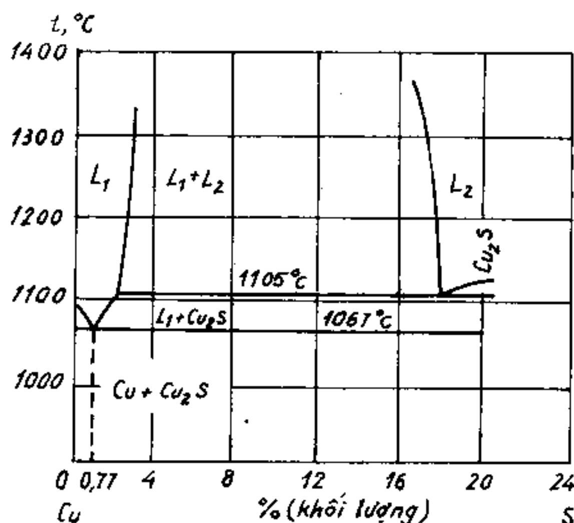
Trong thực tế người ta tránh ủ đồng trong môi trường chứa khí hyđro. Đồng có lẫn oxy không được dùng để chế tạo các chi tiết qua hàn. Để hạn chế tác hại của oxy có thể sử dụng các biện pháp sau:

1. Tinh luyện đồng trong khí quyển bảo vệ, có thể giảm lượng oxy xuống ít hơn 0,003%. Đồng này có độ dẻo cao, dẫn điện tốt, hoàn toàn không nhạy cảm với giòn hydro.
2. Đưa thêm một lượng hợp lý P vào để bẫy oxy trong hợp chất P_2O_5. Phương pháp này có khả năng khử được bệnh giòn hydro, nhưng cần tránh lượng P dư lớn làm giảm độ dẫn điện của Cu.

Lưu huỳnh hầu như không tan trong đồng, nhưng có thể tác dụng với đồng tạo ra hợp chất Cu_2S.

Cùng tinh (Cu_2S+Cu) nóng chảy ở nhiệt độ 1067^{0}C rất giòn và làm cho đồng bị giòn nguội.

Giản đồ pha Cu - S được biểu diễn trên hình 4.8.



Hình 4.8. Giản đồ pha Cu – S.

Trong các sản phẩm cán, ép, các phần tử Cu_2S phân bố phân tán và dưới kính hiển vi chúng hoàn toàn giống như Cu_2O. Để phân biệt Cu_2O và Cu_2S người ta dùng ánh sáng phân cực. Dưới ánh sáng này Cu_2O chuyển từ màu xanh sang màu đỏ, còn Cu_2S không đổi màu.

Trong đồng và các hợp kim đồng chất lượng cao, lượng S cho phép không quá 0,002 ÷ 0,005%.

Các tạp chất Se, Te hầu như không tan trong đồng và gây ảnh hưởng xấu đến tính hàn cũng như độ dẻo dai khi biến dạng.

Tuy vậy, các nguyên tố này lại có tác dụng cải thiện tính cắt gọt, làm phoi dễ gẫy.

4.1.6. Đồng kỹ thuật

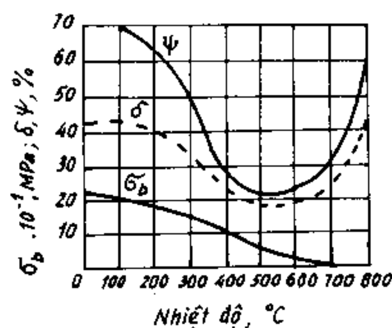
Đồng kỹ thuật có nhiều loại với lượng tạp chất khác nhau. Trong bảng 4.1 trình bày thành phần một số loại thông dụng.

Cơ tính của đồng phụ thuộc vào nhiệt độ khá mạnh.

Trong khoảng 200 ÷ 800°C độ dẻo của đồng giảm xuống, (hình 4.9).

Người ta cho rằng ở vùng nhiệt độ này tốc độ khuếch tán tạp chất xấp xỉ tốc độ chuyển động của lệnh. Sự tương tác giữa tạp chất và lệch chuyển động, chính là nguyên nhân làm giảm độ dẻo của đồng ở trong khoảng nhiệt độ từ 200 đến 800°C. Đặc điểm này cũng thể hiện ở hầu hết các hợp kim Cu.

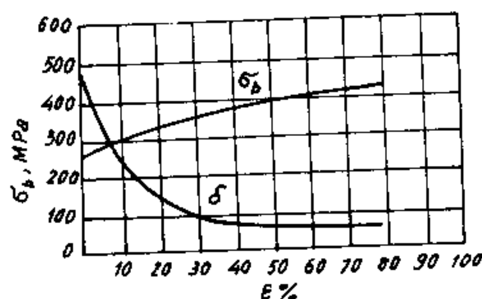
Hạ nhiệt độ xuống dưới 0°C, độ bền của đồng tăng lên trong khi độ dẻo vẫn giữ được giá trị rất cao.



Hình 4.9. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ thử của các chỉ tiêu cơ tính của Cu.

Bảng 4.1. Thành phần công dụng, ký hiệu một số đồng kỹ thuật

Ký hiệu		Tạp chất, %						Công dụng
TCVN 1659-75	Nga	Cu	Bi	Pb	O	P	Tổng	
Cu 99,99	M00	99,99	0,0005	0,001	-	0,001	0,01	Làm dây dẫn điện
Cu 99,97	M0Б	99,97	0,001	0,004	-	0,002	0,03	Làm dây dẫn điện; chế tạo hợp kim chất lượng cao.
Cu 99,95	M0	99,95	0,001	0,004	0,02	0,002	0,05	Như Cu 99,97
Cu 99,90	M1	99,90	0,001	0,005	0,05	-	0,1	Làm dây điện, chế tạo brông không thiếc.
Cu 99,90P	M1P	99,90	0,001	0,005	0,01	0,04	0,1	Như loại trên

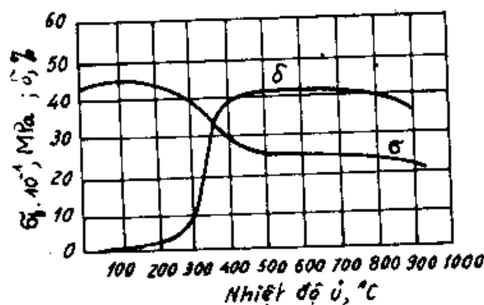


Hình 4.10. Sự phụ thuộc các chỉ tiêu cơ tính của Cu vào mức độ biến dạng.

Khi biến dạng nguội, đồng bị hoá bền. Hiệu quả hoá bền của đồng phụ thuộc vào mức độ biến dạng chỉ ra trên hình 4.10.

Nhiệt độ kết tinh lại của đồng kỹ thuật khoảng 200 ÷ 300^{0}C.

Sau khi ủ kết tinh lại tổ chức đồng gồm các hạt đa cạnh và một số lượng rất lớn song tinh ủ. Sự biến đổi cơ tính của M1 phụ thuộc vào nhiệt độ ủ trình bày trên hình 4.11.



Hình 4.11. Sự thay đổi cơ tính của Cu phụ thuộc vào nhiệt độ ủ.

Ủ kết tinh lại đồng thường được tiến hành ở khoảng nhiệt độ 500 ÷ 600°C. Textua kết tinh lại trong đồng sau ủ gồm mặt {100} song song với mặt tấm còn phương [100] [010] và [100] song song hoặc vuông góc với phương cán tương ứng.

Mức độ dị hướng do textua ủ tăng lên khi tăng nhiệt độ ủ. Để giảm bớt textua ủ người ta phối hợp điều hoà theo sơ đồ tối ưu các nguyên công biến dạng kết hợp với ủ trung gian.

4.2. CÁC LOẠI HỢP KIM ĐỒNG TRONG KỸ THUẬT

4.2.1. Phân loại hợp kim đồng

Có nhiều cách phân loại hợp kim đồng.

Ví dụ theo phương pháp sản xuất bán thành phẩm người ta phân ra hợp kim đồng đúc và hợp kim đồng biến dạng.

Theo khả năng hóa bền bằng nhiệt luyện - phân thành hợp kim có thể và hợp kim không thể hóa bền bằng nhiệt luyện.

Thông dụng nhất là phân loại hợp kim đồng theo nguyên tố hợp kim cơ bản. Theo cách này hợp kim đồng được phân thành hai loại : latông (đồng thau) và brông (đồng thanh).

Latông là kim loại đồng với kẽm. Latông gồm hai loại: loại đơn giản chỉ chứa kẽm và loại latông hợp kim, ngoài kẽm là nguyên tố chính, còn chứa các nguyên tố khác.

Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 1959-75 ký hiệu latông theo quy định sau: bắt đầu bằng chữ L tiếp theo là Cu, Zn rồi ký hiệu các nguyên tố hợp kim. Hàm lượng phần trăm của nguyên tố viết sau ký hiệu tương ứng của nguyên tố ấy, Cu còn lại. Hệ thống ký hiệu latông của Liên bang Nga cũng bắt đầu bằng chữ Л. Đối với latông đúc thì sau ký hiệu Л là ký hiệu của nguyên tố hợp kim, kèm theo chỉ số hàm lượng phần trăm. Đối với latông biến dạng thì chỉ số hàm lượng của các nguyên tố được đặt sau cùng theo thứ tự : hàm lượng Cu rồi đến hàm lượng nguyên tố hợp kim tương ứng với các vị trí của chúng đặt phía trước.

Ví dụ ký hiệu: ЛАЖМц 66-6-3-2 có nghĩa là : latông hợp kim biến dạng chứa 66% Cu, 6% Al, 3% Fe, 2% Mn, còn lại là kẽm.

Ký hiệu: Л80 có nghĩa là latông đơn giản có 80% Cu, 20% Zn.

Brông là hợp kim của đồng với các nguyên tố còn lại trừ kẽm.

Brông cổ đại nhất là brông thiếc.

Ký hiệu brông theo tiêu chuẩn Việt Nam 1959-75 như sau: bắt đầu bằng chữ B tiếp sau là Cu và kế tiếp tương tự như ký hiệu latông. Liên bang Nga bắt đầu ký hiệu brông bằng chữ Бр. Phần tiếp sau đối với brông biến dạng, là ký hiệu các nguyên tố hợp kim, sau cùng đến các chỉ số hàm lượng phần trăm theo thứ tự tương ứng với ký hiệu nguyên tố trước đó. Còn đối với brông đúc sẽ tương ứng như latông đúc đã trình bày ở phần trên.

4.2.2. Latông (đồng thau)

Như nêu ở trên, latông được phân thành hai loại : loại đơn giản chỉ có hai nguyên tố (Cu và Zn) và loại phức tạp gồm nhiều nguyên tố.

Nói chung latông là một trong số các hợp kim màu có ứng dụng rộng rãi trong ngành chế tạo máy hiện đại.

4.2.2.1. Latông đơn giản

Latông đơn giản là hợp kim của đồng với kẽm (2 cấu tử)

a) Đặc điểm tổ chức và tính chất

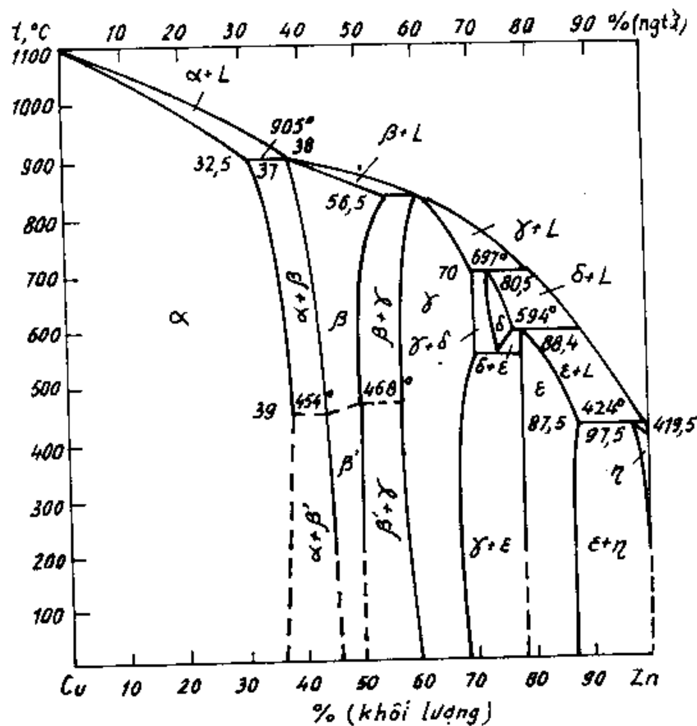
Đồng và kẽm tương tác với nhau theo giản đồ pha như trên hình 4.12.

Giản đồ này gồm năm phản ứng bao tinh, hình thành sáu pha : α, β, γ, β, ε và η.

Tuy nhiên do quy định của cơ tính và các tính chất khác, hàm lượng Zn trong các latông công nghiệp không vượt quá 50%. Do vậy thành phần pha của chúng thường chỉ gồm α, β và γ.

Pha α là dung dịch rắn thay thế của kẽm trong đồng. Độ hoà tan cực đại của kẽm trong α ở nhiệt độ thường đạt tới 39%. Khi tăng nhiệt độ, biên giới vùng α co hẹp lại và tới 905^{0}C hàm lượng Zn trong α chỉ còn 32,5%.

Pha α có độ dẻo cao, chịu gia công áp lực nóng hoặc nguội đều tốt.



Hình 4.12. Giản đồ pha Cu – Zn.

Pha β là hợp chất điện tử ứng với công thức CuZn. Vùng tồn tại của nó ở nhiệt độ thường từ 45 ÷ 49%Zn. Khi tăng nhiệt độ, vùng β mở rộng ra. Ở nhiệt độ 838°C, chiều rộng vùng này kéo dài từ 37%Zn đến 57% Zn. Pha β có mạng lập phương tâm khối. Ở nhiệt độ thấp hơn 468 ÷ 454°C, pha β có cấu trúc trật tự hoá. Để chỉ trạng thái trật tự hoá, người ta ký hiệu là β'. Pha β' kém dẻo và khó biến dạng hơn β, do vậy khi gia công áp lực các hợp kim có chứa β , người ta thường tiến hành ở nhiệt độ cao.

Pha γ hình thành trên cơ sở hợp chất điện tử Cu_5Zn_8. Vùng tồn tại của pha này khá rộng từ 60 ÷ 70%Zn. Mạng tinh thể của γ là mạng lập phương phức tạp. Đây là pha giòn.

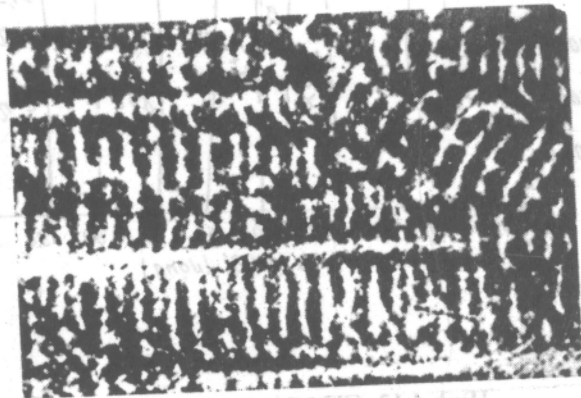
Các latông đơn giản, tuỳ thuộc hàm lượng Zn, có thể có một pha α hai pha α +β hoặc một pha β.

Sau đây khảo sát một số latông 2 cấu tử thông dụng.

Hợp kim LCuZn30. Thành phần kẽm khoảng 28 ÷ 31%.

Sau kết tinh, hợp kim này có tổ chức một pha.

Dưới kính hiển vi có thể quan sát thấy thiên tích nhánh cây khá rõ trong tinh thể α. Trục nhánh cây có màu sáng là nơi giàu đồng. Vùng giữa nhánh cây kết tinh sau, giàu kẽm, khi tẩm thực bị ăn mòn mạnh nên có màu xám thẫm, (ảnh 4.1).

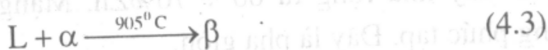


Ảnh 4.1. Tổ chức tế vi của latông ở trạng thái đúc. Latông với 30%Zn.

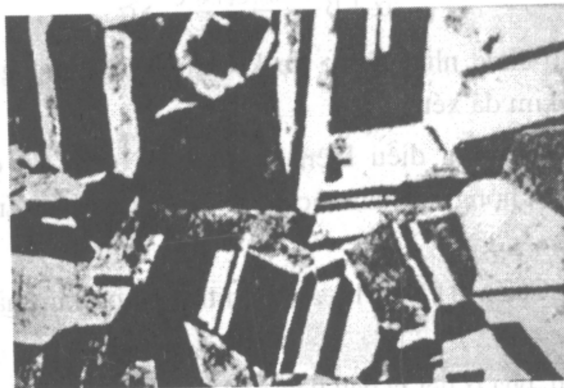
x 270

Sau ủ, thành phần kẽm đồng đều, thiên tích nhánh cây biến mất. Trường hợp mẫu chịu biến dạng trước khi ủ, tổ chức nhận được gồm các hạt đa cạnh và xuất hiện song tinh, (ảnh 4.2).

Hợp kim LCuZn37. Thành phần kẽm khoảng 35 ÷ 38%. Khi kết tinh, đầu tiên tiết ra pha α, sau đó có phản ứng bao tinh ở 905°C:



$$L + \alpha \xrightarrow{905^0 C} \beta \qquad (4.3)$$

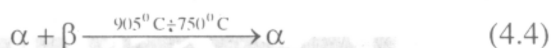


Ảnh 4.2. Tổ chức latông 30% Zn sau biến dạng và ủ.



Ảnh 4.3. Tổ chức tế vi của latông với 42 ÷ 43%Zn. Hạt sáng là pha α, nền đen là β. x 320

Tiếp tục hạ nhiệt độ, pha β tan vào α trong khoảng nhiệt độ 905 ÷ 750^{0}C, cuối cùng ở 750^{0}C pha β biến mất:



$$\alpha + \beta \xrightarrow{905^0C \div 750^0C} \alpha \quad (4.4)$$

Kết quả tổ chức nhận được do kết tinh cân bằng gồm một pha α, tương tự như hợp kim đã xét.

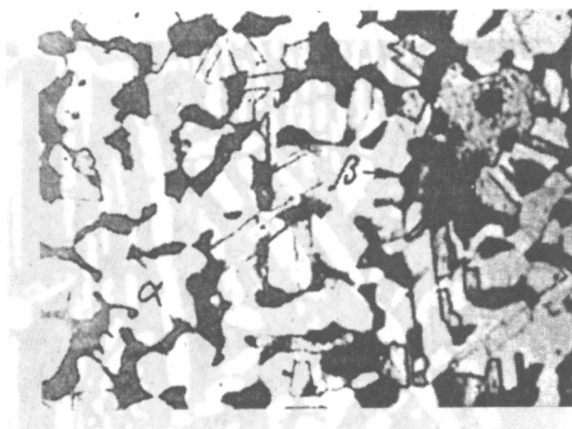
Khi kết tinh trong điều kiện không cân bằng (ví dụ nguội trong khuôn đúc), pha β không kịp tan vào α, tổ chức của LCuZn37 sẽ gồm hai pha α +β.

Hợp kim LCuZn41: hàm lượng kẽm trong hợp kim này khoảng 40 ÷ 43%.

Khi kết tinh, pha α tiết ra đầu tiên. Sau đó xảy ra phản ứng bao tinh (4.5) ở 905^{0}C.



$$L + \alpha \xrightarrow{905^0C} \beta \quad (4.5)$$



Ảnh 4.4. Tổ chức tế vi của latông LCuZn41 sau khi biến dạng rồi ủ. Tổ chức gồm α + β (α màu sáng có song tinh, β màu đen).

x 130

Tổ chức sau kết tinh hầu như gồm một pha β. Khi làm nguội đến khoảng nhiệt độ 750^{0}C, từ β tiết ra α:



$$\beta \rightarrow \alpha + \beta \qquad (4.6)$$

Thấp hơn 454^{0}C, β chuyển sang trạng thái trật tự hoá:

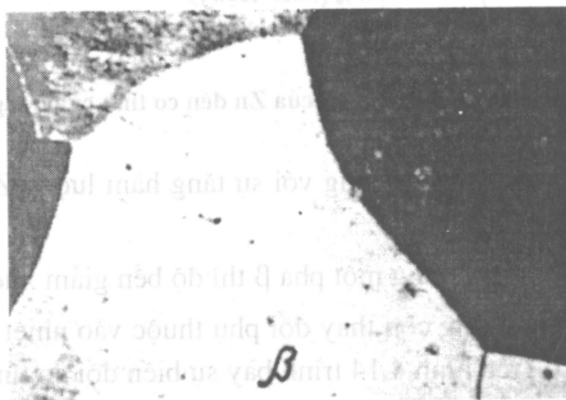


$$\beta \rightarrow \beta' \qquad (4.7)$$

Nhiệt độ hạ càng thấp, khối lượng α càng tăng, còn β càng giảm, (ảnh 4.3).

Tổ chức sau biến dạng và ủ gồm các hạt pha α đều trục màu sáng có song tinh và β màu đen,(ảnh 4.4).

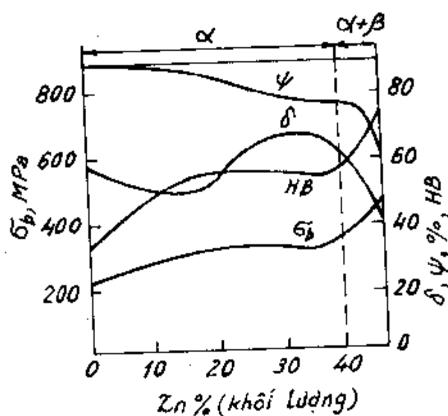
Hợp kim chứa khoảng 47% Zn sau kết tinh gồm một pha β. Sau ủ, β tồn tại ở dạng các hạt đa cạnh giống pha α. Điểm khác nhau của hai pha này là ở chỗ pha α có biểu hiện song tinh trong khi đó ở pha β song tinh không xuất hiện, (ảnh 4.5).



Ảnh 4.5. Tổ chức tế vi sau biến dạng rồi ủ của latông β với 47%Zn. Các tinh thể hạt pha β rất lớn chịu tẩm thực mạnh.

x 130

Tính chất của latông đơn giản phụ thuộc vào thành phần Zn. Khi tăng hàm lượng Zn cả độ bền và độ dẻo đều tăng lên. Độ dãn dài đạt cực đại ứng với nồng độ khoảng 30 ÷ 32% Zn, sau đó giảm xuống. Lúc pha β bắt đầu xuất hiện, độ dẻo giảm rất nhanh xuống giá trị cực tiểu ứng với hợp kim có tổ chức một pha β, (hình 4.13).



Hình 4.13. Ảnh hưởng của Zn đến cơ tính của đồng.

Giới hạn bền tăng lên cùng với sự tăng hàm lượng Zn và đạt cực đại ở khoảng 45 ÷ 47%Zn.

Khi chuyển sang vùng một pha β thì độ bền giảm xuống mạnh.

Cơ tính của latông còn thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ thử theo quy luật khá phức tạp. Trên hình 4.14 trình bày sự biến đổi cơ tính ở nhiệt độ cao của một số latông thông dụng LCuZn38 và LCuZn41.

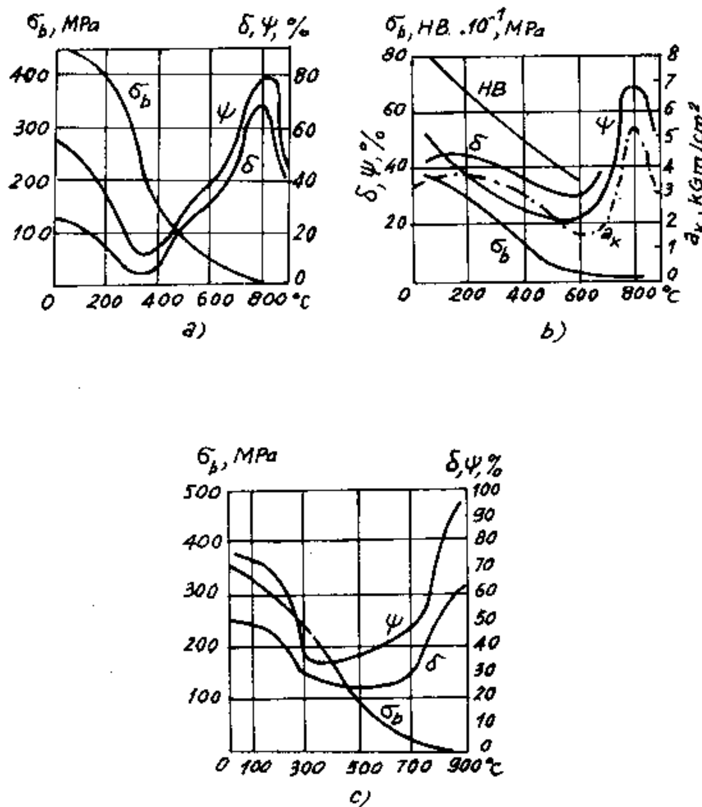
Nhìn chung, trong vùng nhiệt độ từ 250 ÷ 700°C, độ dẻo của latông giảm xuống. Như vậy gia công áp lực các latông cần tránh khoảng nhiệt độ này.

Khi gia công biến dạng, latông bị biến cứng.

Bảng 4.2. Cơ tính một số latông biến dạng sau ủ

Ký hiệu			Tổ chức	Cơ tính	
Nga	Việt Nam	CDA		σ_b, MPa	δ, %
Л 96	LCuZn4		α	216 - 255	45 - 55
Л 90	LCuZn10		α	230 - 240	≥ 36
Л 80	LCuZn20		α	360 - 370	≥ 40
Л 68	LCuZn32	260	α	290 - 390	≥ 42
Л 63	LCuZn37		α	209 - 400	≥ 38
Л 60	LCuZn40	280	α + β	360 - 410	40 - 50
ЛА 77 - 2	LCuZn21Al2		α	340 - 440	42 - 52
ЛАН 59 - 3 - 2	LCuZn36Al3Ni2		α + β	440 - 540	40 - 50
ЛАНКМц 75 - 552,5 - 0,5 - 0,5	LCuZnAl2Ni2,5 Si0,5Mn 0,5		α	530	48
ЛК 80	LCuZn17Si3		α + β	275 - 335	53 - 60
ЛН 65 - 5	LCuZn30Ni5		α	370 - 440	45 - 65
ЛМц 58 - 2	LCuZn40Mn2		α + β	380 - 490	≥ 30
ЛЖМц 59 - 1 - 1	LCuZn39 Fe1Mn1		α + β	430	28
ЛМц А57 - 3 - 1	LCuZnMn3Al1		α + β	390 - 490	40 - 50
ЛО 90 - 1	LCuZn9Sn1		α	245 - 304	42 - 50
ЛО 70 - 1	LCuZn29Sn1	464	α	314 - 370	55 - 65
ЛО 62 - 1	LCuZn37Sn1		α	390	≥ 5
ЛО 74 - 3	LCuZn23Pb3		α	295 - 390	40 - 55
ЛС 64 - 2	LCuZn24Pb2		α	310 - 375	55 - 65
ЛС 63 - 3	LCuZn24Pb3		α	300	25
ЛС 60 - 1	LCuZn39Pb1		α + β	340 - 390	45 - 55
ЛС 59 - 1	LCuZn40Pb1		α + β	340 - 490	≥ 25

Nhiều công trình nghiên cứu gần đây đã phát hiện tính siêu dẻo ở một số latông đơn giản. Ví dụ LCuZn41 ở khoảng 600°C có tính siêu dẻo với $\delta \approx 500 \div 600\%$, nếu kết hợp với các biện pháp kỹ thuật khác có thể nâng đến $800 \div 1000\%$. Ủ kết tinh lại để khôi phục độ dẻo, được tiến hành ở khoảng nhiệt độ từ $600 \div 780$°C tuỳ thuộc hàm lượng Zn trong hợp kim. Trong bảng 4.2 trình bày cơ tính một số latông biến dạng sau ủ.



Hình 4.14 - Cơ tính của latông ở nhiệt độ cao :

a - latông LCuZn32; b- latông LCuZn38;

c - latông LCuZn41.

Các bán thành phẩm từ latông khi làm việc trong không khí ẩm thường bị nứt. Trường hợp khí quyển có chứa amoniac, muối amoni, sản phẩm khí chứa lưu huỳnh, xu hướng tự nứt của latông khi làm việc trong đó càng tăng lên mạnh.

Hiện tượng nứt này còn gọi là bệnh nứt mùa của latông vì nó xảy ra ở những mùa có độ ẩm cao.

Nguyên nhân của bệnh nứt mùa là do quá trình ăn mòn biên giới hạt và sự phân bố ứng suất dư không đều trong chi tiết. Hàm lượng Zn gây ảnh hưởng khá mạnh đến xu hướng nứt mùa. Những latông có hàm lượng Zn cao hơn 20% sẽ thể hiện sự nhạy cảm với nứt mùa. Khi tăng hàm lượng Zn cao hơn 30%, xu hướng nứt mùa thể hiện đặc biệt mạnh. Hình 4.15 là một ví dụ nứt mùa trên chi tiết từ latông.

Để giảm bớt độ nhạy cảm nứt mùa người ta áp dụng phương pháp ủ khử ứng suất ở khoảng nhiệt độ 175 ÷ 300°C.



Hình 4.15- Chi tiết từ latông bị nứt mùa.

b) Tạp chất trong latông

Tạp chất trong latông gồm nhiều loại. Ảnh hưởng của tạp chất đến tổ chức và tính chất của latông phụ thuộc vào bản chất nguyên tố và hàm lượng của chúng.

Bi gây ảnh hưởng xấu mạnh nhất. Nó làm cho latông bị giòn nguội và bở nóng.

Chì là tạp chất làm giảm tính dẻo của latông ở nhiệt độ cao. Khi kết tinh, chì thường tiết ra quanh biên giới hạt. Tổ chức như vậy gây bở khi biến dạng ở nhiệt độ cao.

Trong các hợp kim với hàm lượng kẽm lớn, khi chuyển biến pha $\alpha + \beta \rightleftharpoons \beta$, phân bố chì thay đổi, chuyển từ biên giới hạt vào phía trong hạt, tác hại của chì giảm hẳn.

Khi cần tăng khả năng cắt gọt của latông, người ta cố ý đưa chì vào để làm dễ dàng quá trình gẫy phoi.

Sb là tạp chất rất hại trong latông. Nó làm tăng tính nhạy cảm với nứt nóng và giòn nguội. Sở dĩ như vậy vì Zn làm giảm độ hoà tan của Sb trong dung dịch rắn α.

Trong điều kiện nhất định, Sb có khả năng tạo với đồng hợp chất Cu_2Sb giòn, làm giảm độ dẻo, tăng xu hướng ăn mòn nứt và giảm khả năng gia công áp lực.

Te, Se không tan trong dung dịch rắn α, tạo ra hợp chất, làm giảm độ dẻo của latông xuống mạnh.

As tác dụng với đồng tạo pha giòn Cu_3As. Với hàm lượng tương đối lớn, As gây nên xu hướng nứt nóng và giòn nguội khi gia công áp lực. Với hàm lượng nhỏ, As nâng cao tính ổn định chống ăn mòn của latông trong nước biển, làm giảm xu hướng thoát Zn và tăng độ chảy loãng khi rót khuôn.

c) Ứng dụng latông 2 cấu tử

Latông hai cấu tử được ứng dụng trong thực tế chủ yếu là ở trạng thái biến dạng. Từ latông đơn giản người ta chế tạo các bán thành phẩm khác nhau: tấm, thanh, ống, thỏi, v.v... Latông một pha như LCuZn10, LCuZn20

v.v... được dùng làm các ống tản nhiệt, ống ngưng, các chi tiết máy lạnh, các ống xiphông và các lưới rây trong công nghiệp giấy, v.v... Latông có thành phần Zn cao hơn được dùng làm một số chi tiết máy đòi hỏi độ bền và độ cứng tương đối cao.

4.2.2.2. Latông phức tạp

Để tăng cường chất lượng latông, người ta sử dụng nhiều giải pháp, trong đó hợp kim hóa là giải pháp hiệu quả hàng đầu. Các nguyên tố hợp kim làm thay đổi tổ chức, nâng cao cơ tính, cải thiện tính chất công nghệ và tăng khả năng chống ăn mòn.

Để hợp kim hoá latông, người ta thường ứng dụng các nguyên tố sau:

Al, Sn, Mn, Si, Mg, Fe, Pb.

a) Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến tổ chức của latông

Như trên đã nêu, các nguyên tố hợp kim tạo với đồng giản đồ pha tương tự giống nhau xét từ phía đồng.

Khi đưa các nguyên tố này vào trong hệ thống hai cấu tử Cu - Zn, ảnh hưởng của chúng đến tổ chức hợp kim tương tự như kẽm.

Để đánh giá mức độ ảnh hưởng của chúng, người ta quy đổi hàm lượng nguyên tố hợp kim sang hàm lượng kẽm tương đương. Dựa vào giá trị hàm lượng kẽm tương đương, người ta có thể xác định tổ chức latông phức tạp trên giản đồ pha hai cấu tử Cu - Zn.

Guinier đã tiến hành xác định các hệ số tương đương K, giá trị của chúng được trình bày trong bảng 4.3

Bảng 4.3. Giá trị hệ số Guinier của một số nguyen tố

Nguyên tố	Si	Al	Sn	Mg	Cd	Pb	Fe	Mb	Ni
K	10 ÷ 12	4 ÷ 6	2	2	1	1	0,9	0,5	- 1,4

Hệ số K còn được gọi là hệ số Guinier, có ý nghĩa là, cứ hợp kim hoá 1% nguyên tố hợp kim *i* nào đó, sẽ gây ảnh hưởng trên giản đồ Cu - Zn tương đương K% Zn

Ví dụ: xác định tổ chức hợp kim, khi đưa thêm 2%Si vào latông LCuZn30.

Theo bảng 4.3, ta có 2% Si tương đương:

2 x 10 = 20% Zn.

Như vậy, cứ 68 phần Cu sẽ có 50 phần Zn tương đương.

Hàm lượng Zn tương đương trong hợp kim khi bỏ thêm 2% Si sẽ là:

$$\% \, Zn_{tđ} = \frac{50}{118} \times 100 = 42{,}3\%$$

Đối chiếu với giản đồ Cu - Zn, hợp kim này có tổ chức hai pha $\alpha + \beta$.

Trường hợp tổng quát, khi latông chứa nhiều nguyên tố, người ta xác định hàm lượng Zn tương đương theo công thức sau:

$$X = \frac{A + \sum C_i K_i}{A + B + \sum C_i K_i} \times 100\%, \qquad (4.8)$$

trong đó: X: hàm lượng kẽm tương đương %;

A: hàm lượng kẽm trong hợp kim;

B: hàm lượng đồng thực trong hợp kim;

C_i: hàm lượng nguyên tố hợp kim i;

K_i: hệ số Guinier của nguyên tố hợp kim i.

Ví dụ: xác định hàm lượng Zn tương đương và tổ chức của latông LCuZn38Al1Fe1.

Theo bảng 4.3. ta có giá trị hằng số K của Al bằng 5, của Fe bằng 0,9.

Áp dụng vào công thức (4.8) ta có:

$$X = \frac{38 + 5.1 + 0{,}9.1}{60 + 38 + 5.1 + 0{,}9.1} \times 100 = 42{,}6\%$$

Tổ chức của hợp kim LCuZn38Al1Fe1 sẽ gồm hai pha $\alpha + \beta$.

Từ công thức (4.8) thấy rằng, tất cả các nguyên tố hợp kim có $K > 0$ đều làm dịch biên giới cùng α về bên trái, tức là làm co hẹp vùng này. Riêng Ni có $K < 0$, khi được hợp kim hoá vào latông sẽ làm mở rộng vùng α.

Theo đặc điểm ứng dụng và tính chất công nghệ, người ta chia latông phức tạp thành latông biến dạng và latông đúc.

b) Latông biến dạng

Các latông loại này khi dùng đều qua gia công biến dạng. Tính chất một số latông biến dạng được trình bày trong bảng 4.2.

- *Latông nhôm*

Nhôm chủ yếu tồn tại ở dạng hoà tan trong dung dịch rắn α. Khi ấy nó làm tăng độ bền và độ cứng của hợp kim khá mạnh. Mặt khác, khi hợp kim hoá thêm nhôm, trên bề mặt latông hình thành lớp oxyt có tính bảo vệ tốt, nâng cao khả năng chống ăn mòn.

Về tính công nghệ, nhôm làm tăng độ chảy loãng, làm sạch bề mặt chi tiết sau đúc.

Vì nhôm có hệ số Guinier khá lớn, nên nó làm co hẹp khu vực α và thúc đẩy sự xuất hiện pha β.

Những latông chứa ít hơn 4% Al có tổ chức một pha và chịu gia công áp lực tốt.

Khi nâng hàm lượng Al lên, trong latông xuất hiện pha β, γ, làm độ giòn tăng lên.

Do vậy, trong thực tế chủ yếu ứng dụng các latông với thành phần Al nhỏ hơn 4%. Cơ tính của các latông nhôm biến dạng được trình bày trong bảng 4.2.

- *Latông nhôm - niken*

Niken khi tan vào α sẽ làm tăng độ bền, đồng thời nâng cao rất mạnh khả năng chống ăn mòn của latông.

Vì hệ số Guinier của Ni có giá trị âm nên niken có tác dụng mở rộng khu vực α. Điều này cho phép tăng thêm hàm lượng kẽm và nhôm trong hợp kim mà vẫn đảm bảo giữ được tổ chức của nó ở trạng thái một pha α.

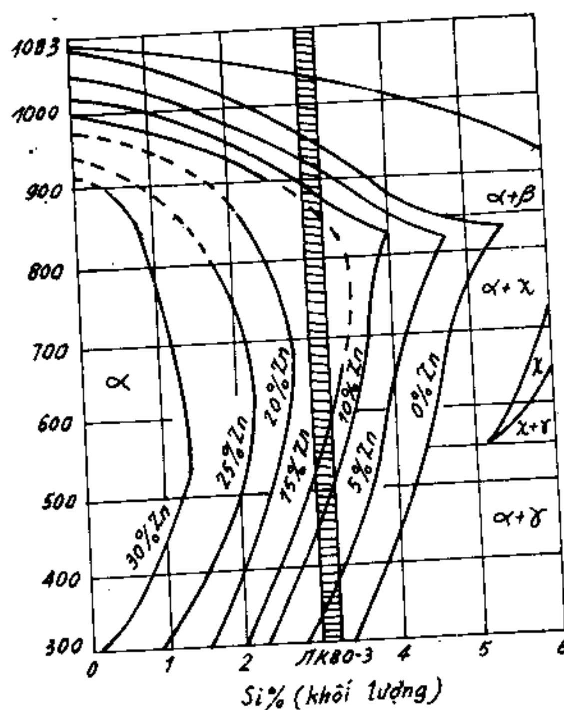
Hợp kim thông dụng của hệ này là LCuAl3Ni2.

Từ hợp kim này người ta chế tạo các chi tiết trong tàu thuỷ, các kết cấu chịu tải nặng và tiếp xúc với môi trường ăn mòn và , các chi tiết trong máy điện, v.v...

- *Latông silic*

Trên hình 4.16 trình bày mặt cắt đa nhiệt giản đồ pha ba cấu tử Cu - Zn - Si. Qua giản đồ thấy rằng vùng α dưới ảnh hưởng của Si và Zn bị co hẹp rất mạnh. Khi tăng hàm lượng Si, xuất hiện pha $\mathscr{X}$ có mạng tinh thể kiểu sáu phương. Pha này ở nhiệt độ cao tương đối dẻo. Hạ nhiệt độ thấp hơn 545°C nó bị phân hoá cùng tích.

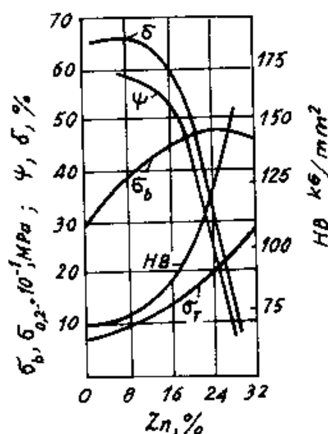
$$\mathscr{X} = [\alpha + \gamma] \quad (4.9)$$



Hình 4.16 - Vị trí biên giới vùng α của latông với hàm lượng khác nhau của Zn và Si.

Silic nâng cao khả năng chống ăn mòn, làm tăng độ chảy lỏng, cải thiện tính đúc. Mặt khác, latông silic có khả năng hàn với thép khá tốt và giữ được độ dai đến tận - 183°C.

Các latông chứa 3% Si và không quá 20% Zn có cơ tính khá cao, đặc biệt rất dẻo ở nhiệt độ thường, thậm chí ngay cả trong trạng thái đúc, hình 4.17. Latông silic được ứng dụng rộng rãi để chế tạo các chi tiết máy và các kết cấu trong tàu biển.



Hình 4.17. Cơ tính của latông silic phụ thuộc vào hàm lượng Zn (hàm lượng Si = 3%, mẫu đúc trong khuôn kim loại).

- *Latông mangan*

Mangan hoà tan vô hạn trong đồng. Hệ số Guinier của Mn nhỏ, nên ảnh hưởng của nó đến tổ chức của latông rất không đáng kể. Các latông mangan được hợp kim hoá thêm Fe, Al có ứng dụng rất rộng rãi.

Mangan nâng cao khả năng chịu đựng của latông trong nước biển và hơi quá nhiệt. Nhôm gây ảnh hưởng tương tự mangan. Riêng Fe, khi đưa vào latông mangan sẽ gây tác dụng biến tính làm nhỏ hạt.

Lĩnh vực ứng dụng chủ yếu của latông mangan là ngành chế tạo tàu biển.

- *Latông niken*

Niken là nguyên tố duy nhất có tác dụng mở rộng khu vực α của giản đồ Cu - Zn.

Ảnh hưởng của niken đối với tổ chức và tính chất của latông khá mạnh.

Niken nâng cao cơ tính, tính chống ăn mòn và khả năng gia công áp lực của latông.

Ví dụ, LCuZn38 ổn định chống ăn mòn thấp, chất lượng tổ chức sau gia công áp lực kém. Đưa thêm 3%Ni vào, các tính chất này của hợp kim được cải thiện rõ rệt.

Latông niken được gia công thành các bán thành phẩm dạng tấm, thanh, ống, v.v... Từ các hợp kim latông niken người ta chế tạo các ống áp kế đo áp lực thấp, các ống ngưng trong tàu biển, các mạng rây của máy xeo giấy, cũng như nhiều chi tiết máy và dụng cụ khác.

- *Latông thiếc*

Thiếc có khả năng tan trong dung dịch rắn α và gây ảnh hưởng đến tổ chức của latông không đáng kể, vì hệ số Guinier của nó nhỏ. Thiếc nâng cao khả năng chống ăn mòn của latông trong nước biển. Chính vì vậy latông thiếc được ứng dụng rộng rãi trong ngành đóng tàu biển và thường được gọi là "latông biển".

- *Latông chì*

Tính chất công nghệ đặc trưng của latông chì là chịu gia công cắt gọt tốt. Ngoài ra, latông chì còn có khả năng chống ma sát khá cao. Đối với các hợp kim này, khi cần thiết, chỉ sử dụng gia công biến dạng nguội. Riêng

phương pháp ép, có thể tiến hành ở nhiệt độ cao. Các đặc điểm nêu trên của latông chì do tổ chức của nó quyết định.

Chì không tan trong đồng, do vậy nó tồn tại ở dạng độc lập. Tổ chức hai pha: α có độ cứng tương đối cao và Pb mềm, đảm bảo khả năng chống ma sát tốt và dễ gẫy phoi khi cắt gọt.

Latông chì được sử dụng rộng rãi để chế tạo các chi tiết đồng hồ, và các loại máy móc dụng cụ khác.

Bảng 4.4. Tính chất một số latông đúc đặc biệt

Ký hiệu hợp kim		Cơ tính khi đúc khuôn kim loại			Tính đúc	
Nga	Việt Nam	σ_b, MPa	δ, %	KCU, MJ/m^2	Độ chảy lỏng, Cm	Co, %
Лц30А3	LCuZn30Al3	390	15	-	-	-
Лц23А6Ж3Мц2	LCuZn23Al6Fe3Mn2	705	7	-	-	-
Лц16К4	LCuZn16Si4	340	15	1,2	80	1,7
Лц38Мц2С2	LCuZn38Mn2Pb2	340	10	0,7	-	1,8
Лц40Мц3Ж	LCuZn40Mn3Fe2	490	10	-	60	1,6
Лц40С	LCuZn40Pb1	215	20	0,26	51	2,2
Лц40Мц1,5	LCuZn40Mg1,5	370	20	-	-	-
Лц40Мц3А	LCuZn40Mn3Al1	440	15	-	-	-

c) Latông đúc

Latông đúc hiện nay được ứng dụng khá rộng rãi. Từ những hợp kim này, người ta đúc thỏi và các chi tiết khác nhau.

Latông đúc có những ưu điểm sau:

- Xu hướng bão hoà khí nhỏ, do vậy mật độ thỏi đúc cao. Điều này liên quan với hiện tượng kẽm thoát ra từ kim loại lỏng, tạo thành màng hơi có tính đàn hồi cao, cản trở các loại khí thâm nhập từ ngoài vào.

- Xu hướng thiên tích của latông đúc nhỏ.

- Độ chảy loãng khi rót khuôn lớn, do vậy vật đúc ít bị rỗ xốp phân tán mà có lõm co tập trung.

- Cơ tính, tính chống mài mòn khá cao.

- Phần lớn các latông đúc, sau gia công đánh bóng bề mặt có thể phủ bảo vệ hoặc trang trí tốt.

Tuy vậy latông đúc có một số nhược điểm sau:

- Khi nấu luyện, lượng kẽm bị hao.

- Co ngót lớn.

- Xu hướng nhậy cảm nứt mùa lớn.

Tính chất của một số latông đúc đặc biệt được trình bày trong bảng 4.4.

4.2.3. Brông (đồng thanh)

Brông là hợp kim của đồng với các nguyên tố hợp kim chủ yếu là thiếc (Sn), nhôm (Al), mangan (Mn), silic (Si), berili (Be) và sắt (Fe).....

Kẽm (Zn) trong brông chỉ là nguyên tố phụ.

Dựa vào các nguyên tố hợp kim chính, người ta gọi tên các brông.

Ví dụ, brông thiếc (hợp kim của Cu với Sn là chủ yếu), brông nhôm (hợp kim của Cu với Al là chủ yếu)....

Brông được chia làm hai nhóm cơ bản: brông thiếc và brông không chứa thiếc.

Phụ thuộc vào công dụng, cơ tính và tính công nghệ, người ta còn chia brông thành loại biến dạng và loại đúc.

4.2.3.1. Brông thiếc

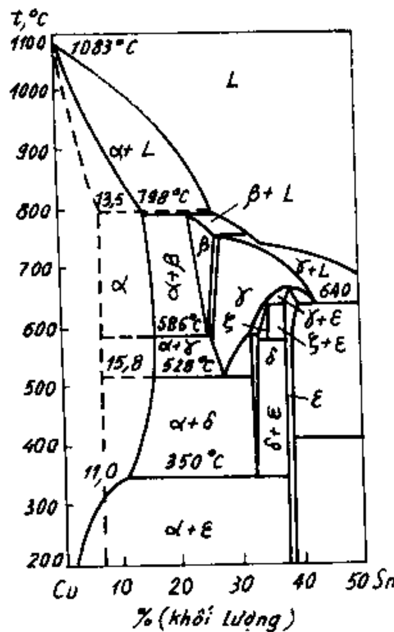
Brông thiếc là hợp kim của đồng với thiếc.

Ngoài hai nguyên tố cơ bản này, có thể còn thêm các nguyên tố khác như phốt pho, kẽm, chì, niken, v.v..

Brông thiếc là một trong những hợp kim được tìm ra và sử dụng sớm nhất. Tổ chức và tính chất của nó cũng đã được nghiên cứu khá đầy đủ.

a) Thành phần, tổ chức của brông thiếc

Giản đồ pha Cu - Sn được trình bày trên hình 4.18



Hình 4.18. Giản đồ pha Cu – Sn.

Hàm lượng thiếc trong các brông thông dụng thường dao động từ 3 đến 14%.

Một số hợp kim đặc biệt có thể chứa tới 20% Sn.

Trong vùng nồng độ này xuất hiện các pha sau đây:

- *Dung dịch rắn α.*

Trong điều kiện cân bằng, pha α hoà tan khoảng 13,5% Sn ở 798°C. Hạ nhiệt độ, độ hoà tan của Sn trong α tăng lên và đạt giá trị cực đại 15,8%

ở 586^0C. Thấp hơn nhiệt độ này, vùng α co hẹp lại. Độ hoà tan của Sn trong α ở nhiệt độ thường hầu như không đáng kể.

- *Pha β*

Pha β là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử Cu_5Sn với nồng độ điện tử Ce = 3/2. Pha này có kiểu mạng lập phương tâm khối và tạo ra do phản ứng bao tinh ở 798^0C:



$$L + \alpha = \beta \qquad (4.10)$$

Ở 586^0C, β bị phân hoá cùng tích:



$$\beta = [\alpha + \gamma] \qquad (4.11)$$

- *Pha γ*

Pha γ là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử $Cu_{31}Sn_8$ với nồng độ điện tử Ce = 21/13. Mạng tinh thể của γ thuộc loại lập phương phức tạp.

Ở 520^0C, γ phân hoá cùng tích theo phản ứng sau:



$$\gamma = [\alpha + \delta] \qquad (4.12)$$

- *Pha δ*

Pha δ cũng là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử $Cu_{31}Sn_8$. Ở 350^0C, trong điều kiện cân bằng nó bị phân hoá cùng tích.



$$\delta = [\alpha + \varepsilon] \qquad (4.13)$$

- *Pha ε*

Pha ε là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử Cu_3Sn với nồng độ điện tử Ce = 7/4, kiểu mạng sáu phương xếp chặt.

Biết rằng hệ số khuếch tán của Sn trong Cu rất nhỏ, đặc biệt ở vùng nhiệt độ thấp. Do vậy, phản ứng phân hoá cùng tích pha δ ở 350^0C hầu như không thể xảy ra.

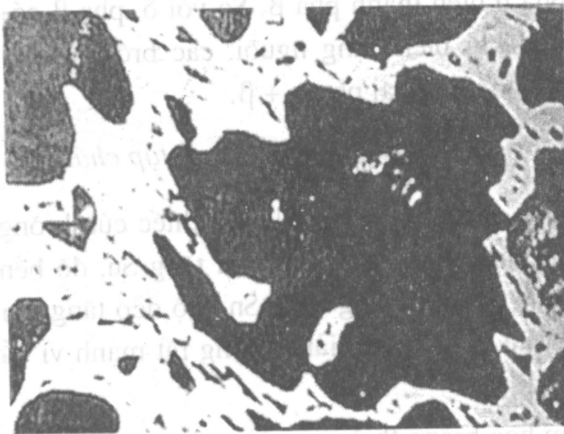
Tổ chức của brông thiếc phụ thuộc rất mạnh vào chế độ gia công. Nếu xét ở trạng thái sau đúc bình thường, tổ chức hợp kim Cu - Sn sẽ tương ứng với đường gạch trên giản đồ hình 4.18, nghĩa là pha α có độ hoà tan khoảng 8% Sn và hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Tổ chức ở trạng thái cân bằng, tương ứng với đường đậm của giản đồ pha chỉ đạt được khi mẫu bị biến dạng mạnh, (mức độ biến dạng $\varepsilon > 80\%$), kết hợp với ủ một thời gian dài.

Trường hợp mẫu được ủ sau đúc hoặc được ủ kết tinh lại sau khi biến dạng với mức độ nhỏ ($\varepsilon < 80\%$), tổ chức đạt được cân bằng ứng với đường đậm của giản đồ chỉ ở vùng nhiệt độ cao hơn 500^0C. Thấp hơn nhiệt độ này hầu như không xảy ra phân hoá pha α.

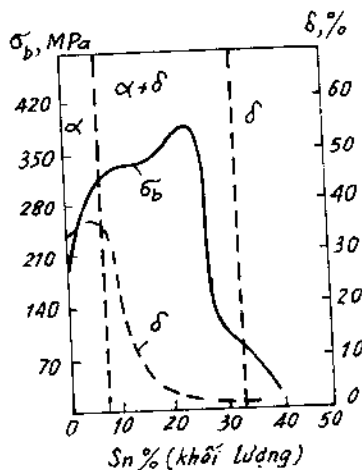
Như vậy, sau khi đúc, tổ chức của các brông với hàm lượng thiếc nhỏ hơn 8% sẽ gồm một pha α. Khi tẩm thực, đặc tính thiên tích nhánh cây biểu hiện rất rõ: ở trung tâm hạt, trên các nhánh cây sẽ giàu đồng; thiếc tụ tập bên ngoài và vùng giữa các nhánh cây.

Sau khi ủ, tổ chức các hợp kim này sẽ gồm các hạt α có thành phần đồng nhất.



Ảnh 4.6. Tổ chức tế vi ở trạng thái đúc của latông thiếc với 10% Sn. Tổ chức gồm dung dịch rắn α (màu đen), cùng tích ($\alpha + \delta$), nền cùng tích là pha δ (Cu3Sn8) màu sáng. Trên đó có các đốm đen nhỏ là pha α.

x 1200



Hình 4.19- Ảnh hưởng của Sn đến cơ tính của hợp kim Cu - Sn. (mẫu đúc).

Photpho cải thiện cơ tính, nâng cao tính đàn hồi, giới hạn bền và mỏi của brông thiếc.

Pha Cu_3P giòn, cứng, một mặt có tác dụng nâng cao khả năng chống mài mòn, mặt khác gây tác dụng xấu, làm giảm độ dẻo khi gia công biến dạng hợp kim.

- *Kẽm (Zn)*

Kẽm được đưa vào brông thiếc với hàm lượng không vượt quá giới hạn hoà tan của nó trong dung dịch rắn α. Cùng với thiếc, kẽm làm tăng cơ tính của hợp kim.

Kẽm có tác dụng cải thiện tính đúc của brông thiếc. Nguyên tố này có tác dụng làm giảm thiên tích, nâng cao tính chảy loãng,khử oxy và nâng cao mật độ thỏi đúc.

Khi nấu luyện kẽm bay hơi, gây phức tạp cho quá trình khống chế thành phần, nhưng chính sự bay hơi kẽm có tác dụng tinh luyện do cuốn hút các tạp chất rắn và khí từ kim loại lỏng ra ngoài.

- *Niken (Ni)*

Niken là nguyên tố hợp kim có ảnh hưởng tốt đến tính chất của brông thiếc. Nó chủ yếu tồn tại ở dạng hoà tan trong dung dịch rắn α.

Niken nâng cao độ bền của brông ở cả nhiệt độ thường và nhiệt độ cao. Mặt khác nó cải thiện tính gia công biến dạng của các hợp kim này. Nhờ ảnh hưởng của niken, tổ chức của brông sau đúc trở nên nhỏ hạt, ít thiên tích và sít chặt cao.

Niken nâng cao tính ổn định chống ăn mòn của brông thiếc.

- *Chì (Pb)*

Chì được đưa vào nhằm mục đích tăng cường khả năng chống ma sát của brông thiếc.

Tạp chất trong brông thiếc có nhiều loại. Các nguyên tố Bi, As, Pb, Sb và S gây giòn, làm xấu khả năng gia công áp lực. Những nguyên tố khác như Al, Mg, Si tạo oxyt cứng, giòn, phân bố theo biên giới hạt. Tổ chức dạng nầy kém dẻo, gây khó khăn cho quá trình biến dạng hợp kim.

Sắt (Fe) làm nhỏ hạt nhưng gây ảnh hưởng xấu đến tính ổn định chống ăn mòn của brông thiếc.

c) Tính chất và ứng dụng của brông thiếc

Phần lớn các chi tiết từ brông thiếc được đúc trong khuôn cát. Bảng 4.5. trình bày cơ tính của một số brông thiếc thông dụng.

Khi đúc trong khuôn cát, tổ chức nhận được sẽ thô to và không đều, xu hướng rỗ xốp thể hiện khá lớn. Để hạn chế các nhược điểm này, người ta ứng dụng phương pháp biến tính. Các chất biến tính thông dụng là hỗn hợp [(0,02 ÷ 0,05%)V + (0,03 ÷ 0,04%)B] hoặc 0,05% Ti + 0,05% B. Hợp chất borit titan hoặc borit vanađi tạo thành các mầm ký sinh, do đó gây tác dụng làm nhỏ hạt.

Bảng 4.5. Cơ tính của brông thiếc

Nhôm	Brông	Cơ tính, không bé hơn	
		σ_b, MPa	δ, %
Đúc, thông dụng	БрО3Ц12С5	210	5
	БрО5Ц5С5	170	4
	БрО4Ц4С17	150	12
	БрО4Ц7С5	180	4
	БрО3Ц7С5Н1	210	5
Đúc, công dụng thích hợp	БрО10Ф1	250	3
	БрО10Ц2	230	10
	БрО8Ц4	200	10
	БрО6Ц6С3	180	4
	БрО10С10	200	6
	БрО5С25	140	6
Biến dạng	БрОФ8-0,3	390	55
	БрОФ6,5-0,4	300	60
	БрОФ6,5-0,15	300	38
	БрОФ4-0,25	300	40
	БрОЦ4-3	300	38
	БрОЦС4-2,5	300	35

Các brông thiếc đúc theo tính chất và lĩnh vực ứng dụng được phân thành ba nhóm sau đây:

Nhóm thứ nhất gồm các hợp kim có tính đúc tốt, mật độ thỏi đúc cao, khả năng chịu gia công cắt gọt tốt, tính chống ăn mòn tốt và cơ tính tương đối cao. Brông thiếc nhóm này được ứng dụng chủ yếu để đúc các chi tiết máy thích hợp.

Một số hợp kim điển hình của nhóm này là Бр ОЦСН 3-7-5-1, Бр ОЦС 5-5-5.

Nhóm thứ hai gồm các hợp kim chịu mài mòn, chống ma sát tốt.

Đặc điểm của brông thiếc nhóm này là hàm lượng chì khá cao. Chì là pha mềm, khi được phân bố đồng đều, sẽ có tác dụng giảm hệ số ma sát. brông thiếc nhóm này được ứng dụng để chế tạo các ổ trục và những chi tiết khi làm việc chịu ma sát. Các hợp kim điển hình của nhóm này là Бр O10C10, Бр O5C25.

Nhóm thứ ba gồm các hợp kim ứng dụng trong đúc nghệ thuật.

Các hợp kim nhóm này cần có tính đúc tốt bao gồm khả năng điền đầy khuôn cao, co ngót nhỏ, bề mặt vật đúc đẹp.

Thành phần và công dụng một số brông thiếc dùng để đúc nghệ thuật trình bày trong bảng 4.6.

So với brông thiếc đúc, cơ tính và khả năng ổn định chống ăn mòn của brông thiếc biến dạng cao hơn. Trong thành phần brông biến dạng, hàm lượng thiếc và tạp chất ít hơn.

Ưu điểm nổi bật của brông thiếc so với latông và một số hợp kim đồng khác là tính ổn định chống ăn mòn trong nước biển cao.

Hiện nay, brông thiếc được thay thế dần bởi các brông rẻ hơn và về chất lượng nhiều mặt tốt hơn.

Bảng 4.6. Thành phần hoá học brông thiếc dùng trong đúc nghệ thuật

Số hiệu hợp kim	Nguyên tố hợp kim, %				Tạp chất không lớn hơn, %				Ứng dụng
	Sn	Zn	Pb	Cu	Sb	Fe	Al	Cộng	
Б x 1	4 - 7	5 - 8	1 - 4	còn lại	1,0	1,0	0,1	3,0	Đúc tác phẩm nghệ thuật (tượng đài)
Б x 2	1 - 5	8 - 13	1 - 6	"	1,0	1,0	0,1	3,0	Để làm các tác phẩm trang trí loại lớn
Б x 3	0,5 - 3	25 - 35	1 - 3	"	0,5	1,0	0,6	3,0	Để làm các tác phẩm trang trí nhỏ.

4.2.3.2. Brông nhôm (đồng thanh nhôm)

Hợp kim của đồng với nhôm là brông nhôm. Ngoài nhôm là nguyên tố chính, có thể còn thêm các nguyên tố hợp kim khác.

Brông nhôm được ứng dụng ngày càng rộng rãi. So với brông thiếc, nó có nhiều mặt ưu việt hơn, đặc biệt là tiết kiệm được thiếc, vì thiếc đắt và hiếm. Chính vì vậy trong công nghiệp, brông nhôm dần dần thay thế brông thiếc.

Hình 4.20 - Giản đồ pha Cu - Al.

a) Thành phần, tổ chức của brông nhôm

Giản đồ pha phần giàu đồng của hệ Cu - Al trình bày trên hình 4.20.

Các pha có thể gặp trong brông nhôm công nghiệp gồm α, β, γ.

- *Pha α*

α là dung dịch rắn của nhôm trong đồng. Độ hoà tan của nhôm trong α tăng lên khi giảm nhiệt độ: từ 7,4% ở 1035^{0}C đến 9,4% ở 565^{0}C. Pha α dẻo, có khả năng chịu gia công áp lực tốt.

- *Pha β*

β là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử Cu_3Al, với nồng độ điện tử Ce = 3/2. Ở 565^{0}C xảy ra phân hoá cùng tích.

$$\beta = [\alpha + \gamma] \tag{4.14}$$

β là pha có kiểu mạng A2 tương đối dẻo, có thể biến dạng được.

- *Pha γ*

γ là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử $Cu_{32}Al_{19}$, kiểu mạng lập phương phức tạp, ứng với nồng độ điện tử Ce = 21/13. Pha γ cứng và rất giòn

Những hợp kim chứa ít hơn 7,45% Al có tổ chức một pha α. Phụ thuộc vào tốc độ kết tinh, các brông nhôm chứa nhiều hơn 7,5%Al sẽ có tổ chức khác nhau. Ví dụ tổ chức của hợp kim chứa 10,5%Al khi nguội chậm gồm $\alpha + [\alpha + \gamma_2]$. Khi tăng tốc độ nguội, độ phân tán tổ chức tăng lên. Làm nguội với tốc độ khá lớn, pha β có chuyển biến không khuếch tán kiểu mactenxit.

b) Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim và tạp chất

Các nguyên tố hợp kim phổ biến trong brông nhôm là Fe, Ni, Mn và Pb.

- *Sắt (Fe)*

Sắt hoà tan trong brông nhôm rất nhỏ. Khi tăng hàm lượng sắt, hình thành pha liên kim loại Fe_3Al. Sắt ảnh hưởng tốt đến tổ chức và tính chất của

brông nhôm, làm tăng nhiệt độ kết tinh lại, gây biến tính làm nhỏ hạt khi kết tinh và nâng cao cơ tính của brông nhôm

Do ảnh hưởng của sắt, phản ứng cùng tích $\beta = [\alpha + \gamma_2]$ bị ngăn cản, pha giòn γ_2 tạo thành nhỏ mịn và phân tán, do vậy khắc phục được hiện tượng hoá giòn (thường gọi là bệnh "tự ủ") của brông nhôm.

- *Niken (Ni)*

Niken hoà tan vô hạn trong đồng, nhưng trong nhôm ngược lại hoà tan rất ít.

Do ảnh hưởng của kiken, vùng α của giản đồ pha Cu - Al - Ni co hẹp rất mạnh khi hạ nhiệt độ. Điều này thể hiện rõ khả năng hoá bền bằng gia công nhiệt luyện.

Niken nâng cao độ bền và nhiệt độ kết tinh lại của brông nhôm. Khi hợp kim hoá bằng niken, khả năng chống ăn mòn, chống ma sát và chịu nhiệt độ âm (dưới 0^0C) của brông nhôm tăng lên.

Hợp kim hoá bằng đồng thời cả hai nguyên tố niken và sắt, hiệu quả cải thiện các tính chất của brông nhôm càng mạnh.

- *Mangan (Mn)*

Mangan có khả năng hoà tan trong dung dịch rắn α rất lớn. Nó cải thiện tính chất công nghệ của brông nhôm, đặc biệt nâng cao khả năng chịu gia công áp lực ở cả trạng thái nóng và nguội. Mangan làm tăng tính ổn định chống ăn mòn và khả năng chịu nhiệt độ âm của brông nhôm.

- *Chì (Pb)*

Chì hầu như không tan trong brông nhôm. Do đặc điểm này, nó gây giòn nóng khi biến dạng brông nhôm.

Mặt khác, chì nâng cao khả năng chống ma sát và chịu mài mòn.

Các tạp chất Sb, As, Bi, S, P gây ảnh hưởng xấu đến tổ chức, làm giảm cơ tính và tính công nghệ của brông nhôm.

Kẽm là tạp chất có hại trong brông nhôm vì nó làm xấu tính công nghệ và giảm khả năng chống ma sát của hợp kim này.

c) Đặc điểm về tính chất và ứng dụng brông nhôm

Trong bảng 4.7 trình bày tính chất của một số brông nhôm thông dụng.

Bảng 4.7. Cơ tính một số brông không Sn biến dạng và hợp kim đồng - niken

Tên hợp kim	Ký hiệu		Cơ tính		
	ГОСТ	TCVN	σ_b, MPa	δ, %	KCU, MJ/m^2
Brông nhôm	БрА5	BCuAl5	380	65	1,1
	БрА7	BCuAl7	420	70	-
	БрАМц 9-2	BCuAl9Mn2	420	25	-
	БрАЖ 9-4	BCuAl9Fe4	550	40	-
	БрАЖМц 10-3-1,5	BCuAl10Fe3Mn1,5	600	20	0,6
	БрАЖН 10-4-4	BCuAl10Fe4Ni4	650	35	0,42
Brông silic	БрКМц 3-1	BCuSi3Mn1	400	60	1,5
	БрКН 1-3	BCuSi1Ni3	350	30	-
Brông mangan	БрМц 5	BCuMn5	300	40	-
Menkhiorơ	МНЖМц 30-1-1	BCuNi30Te1Mn1	400	25	-
	МН 19	BCuNi19	400	35	-
Neizinberơ	МНЦ 15-20	BCuNi15Zn20	410	40	-
Cunian A	МНА 13-3	BCuNi13Al3	380	13	0,5
Cunian B	МНА 6-1,5	BCuNi6Al1,5	360	28	1,2

So với brông thiếc, brông nhôm có những ưu điểm sau đây:

- Xu hướng thiên tích nhỏ hơn.
- Mật độ thỏi đúc lớn hơn.
- Cơ tính bao gồm cả độ bền ở nhiệt độ thường và độ bền nóng cao hơn.
- Tính ổn định chống ăn mòn cao hơn.
- Nhiệt độ biến giòn thấp hơn và không phát tia lửa khi bị va đập mạnh.

Những nhược điểm của brông nhôm so với brông thiếc là:

- Độ co ngót khi đúc lớn.

- Khi nấu luyện, quá trình oxyt hoá xảy ra rất mạnh tạo thành Al_2O_3 gây sủi bọt và làm xấu chất lượng vật đúc. Công nghệ tinh luyện và rót khuôn khi đúc brông nhôm sẽ phức tạp hơn.

- Có hiện tượng hoá giòn do mắc bệnh "tự ủ"

- Khả năng chịu đựng môi trường hơi quá nung kém.

- Tính hàn kém.

Brông nhôm được ứng dụng rất rộng rãi.

Hợp kim BCuAl5 có tổ chức một pha α dùng để dập các loại tiền kim loại hoặc chế tạo các chi tiết, phụ tùng máy móc tàu biển. Ảnh 4.7 là tổ chức của BCuAl5 sau đúc và ảnh 4.8 là sau biến dạng và ủ.

Bảng 4.8. Cơ tính một số brông không Sn đúc (đúc khuôn kim loại)

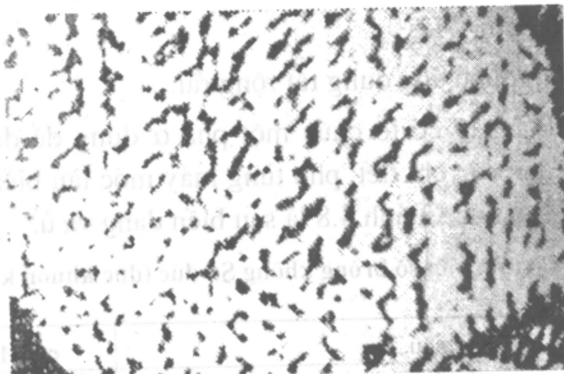
Ký hiệu		σ_b, MPa	δ, %
ГОСТ	TCVN	Không bé hơn	
БрА9Мц2Л	BCuAl9Mn2 Đ	390	20
БрА10Мц2Л	BCuAl10Mn2 Đ	490	12
БрА9Ж3Л	BCuAl9Fe3 Đ	490	12
БрА10Ж3Мц2	BCuAl10Fe3Mn2	490	12
БрА11Ж6Н6	BCuAl11Fe6Ni6	590	2
БрА10Ж4Н4Л	BCuAl10Fe4Ni4 Đ	590	6
БрА9Ж4Н4Мц	BCuAl9Fe4Ni4Mn	590	12
БрА7Мц15Ж3Н2Ц2	BCuAl7Mn15Fe3Ni2Zn2	610	18
БрС30	BCuPb30	60	4
БрС60Н2,5	BCuPb60Ni2,5	30	5

Để chế tạo các loại lò xo và những chi tiết cần độ đàn hồi, người ta dùng brông BCuAl7.

Brông BCuAl9Fe4 chứa 4% Fe. Sắt gây biến tính làm nhỏ hạt.

Hợp kim này được ứng dụng trong công nghiệp hàng không để chế tạo các chi tiết quan trọng như bánh răng, thanh truyền, đế xúp páp v.v.. Các hợp kim BCuAl10Fe3Mn1,5; BCuAl10Fe4Ni4 được ứng dụng trong công nghiệp chế tạo máy bay và chế tạo máy nói chung để chế tạo các chi tiết quan trọng, chịu tải nặng, chịu mài mòn và ăn mòn.

Brông БрАМц 9-2 được ứng dụng rộng rãi trong ngành chế tạo tàu biển. Nó cũng được dùng để chế tạo các chi tiết máy làm việc tới nhiệt độ 250^0C và các chi tiết máy điện hoặc máy kéo v.v..



Ảnh 4.7. Tổ chức tế vi ở trạng thái đúc của brông nhôm BCuAl5 (5%Al còn lại là Cu). Các nhánh cây là dung dịch rắn α.

x 130



Ảnh 4.8. Tổ chức tế vi ở trạng thái biến dạng rồi ủ của BCuAl5. Thấy rõ tổ chức song tinh của dung dịch rắn α.

x 300

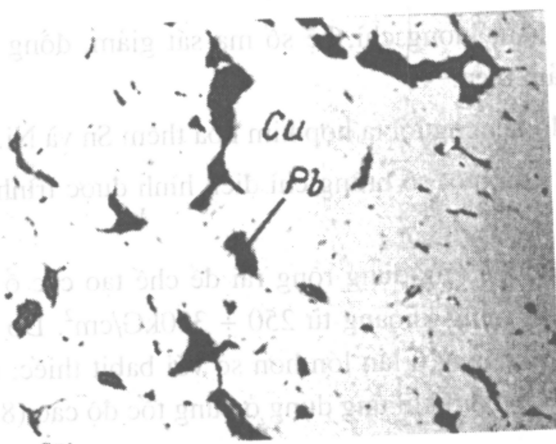
4.2.3.3. Brông chì (đồng thanh chì)

Hợp kim của đồng với chì gọi là brông chì.

a) Đặc điểm thành phần và tổ chức

Brông chì trong một số trường hợp được hợp kim hoá thêm các nguyên tố như Ni, Sn... Các nguyên tố này với hàm lượng nhỏ, chủ yếu tồn tại trong dung dịch rắn α. Vì thế, tổ chức của brông chì có thể nghiên cứu trên giản đồ Cu - Pb, (hình 4.6).

Các brông chì ở nhiệt độ thường có tổ chức hai pha Cu + Pb, (ảnh 4.9).



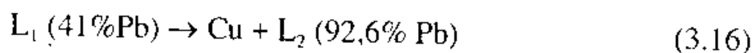
Ảnh 4.9. Tổ chức tế vi của brông chì BCuPb30. Nền sáng là đồng, trên biên giới hạt có các điểm đen là chì.

x 125

Theo giản đồ pha hình 4.6 thấy rằng tất cả các hợp kim có hàm lượng chì từ 41% đến 92,6% khi kết tinh đều bị phân lớp.

$$L = L_1\ (41\%Pb) + L_2\ (92{,}6\%\ Pb) \qquad (3.15)$$

Pha lỏng có thành phần 41% Pb tại 953°C bị phân hoá theo phản ứng đơn tinh.



$$L_1\ (41\%Pb) \rightarrow Cu + L_2\ (92{,}6\%\ Pb) \qquad (3.16)$$

Như vậy trong quá trình kết tinh, đồng thời xảy ra quá trình phân tách chì khỏi đồng. Điều này dẫn tới hiện tượng thiên tích chì, gây ảnh hưởng xấu đến tính chất chống ma sát của hợp kim.

Để giảm thiên tích, người ta dùng biện pháp khuấy cơ học và tăng tốc độ nguội.

b) Tính chất và công dụng

Brông chì với tổ chức hai pha Cu cứng và Pb mềm có tính chống ma sát tốt.

Khi tăng hàm lượng chì, hệ số ma sát giảm, đồng thời cơ tính của hợp kim cũng giảm theo.

Để tăng độ bền, người ta hợp kim hoá thêm Sn và Ni.

Tính chất của một số brông chì điển hình được trình bày trong bảng 4.8.

Brông chì được ứng dụng rộng rãi để chế tạo các ổ trục quan trọng làm việc với áp lực riêng khoảng từ 250 ÷ 300kG/cm^2. Do hệ số dẫn nhiệt của brông chì lớn, khoảng 6 lần lớn hơn so với babit thiếc, ổ trục bằng hợp kim này có nhiều ưu điểm khi ứng dụng ở vùng tốc độ cao (8 - 10m/s).

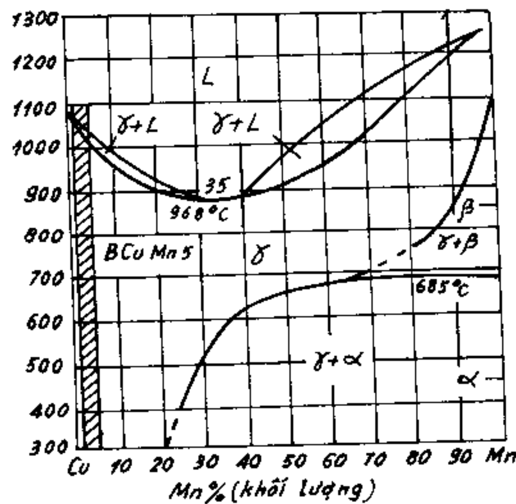
4.2.3.4. Brông mangan (đồng thanh mangan)

Mangan hoà tan trong đồng với lượng khá lớn. Giản đồ pha Cu - Mn được trình bày trên hình 4.21.

Với hàm lượng < 22%Mn, các hợp kim luôn có một pha α ở mọi nhiệt độ.

Mangan khi tan trong α gây hiệu quả hoá bền, tăng tính ổn định chống ăn mòn và không ảnh hưởng xấu đến độ dẻo. Brông mangan chịu gia công áp lực tốt cả ở trạng thái nóng và nguội.

Mangan nâng cao nhiệt độ kết tinh lại của đồng, do vậy brông mangan có độ bền nóng tương đối cao. Để cải thiện hơn các tính chất của hợp kim này, người ta còn hợp kim hoá thêm một số nguyên tố khác như Pb, Al, Fe, Ni, Si...



Hình 4.21. Giản đồ pha Cu – Mn.

Chì có tác dụng nâng cao khả năng chống ma sát và cải thiện tính cắt gọt.

Nhôm, silic gây ảnh hưởng tốt đến tính đúc.

Niken nâng cao độ bền, độ cứng của brông mangan.

Sắt gây ảnh hưởng tương tự như silic và làm nhỏ hạt khi kết tinh.

Trong bảng 4.7 và bảng 4.8 trình bày tính chất của một số brông mangan.

Hợp kim BCuMn5 được ứng dụng khá rộng rãi. Hợp kim này có tính ổn định chống ăn mòn và bền nóng cao.

Khi tăng nhiệt độ thử từ 20^0C lên 400^0C các chỉ tiêu cơ tính giảm đi không đáng kể: σ_b = 300MPa ở 20^0C giảm xuống 26MPa ở 400^0C, δ = 40% xuống 20% tương ứng.

Từ brông này, người ta chế tạo các bán thành phẩm dạng tấm, thỏi, các phụ tùng nồi xúp de...

Trên cơ sở hệ Cu - Mn, các hợp kim có nội ma sát (hay còn gọi là ma sát giảm chấn) lớn được nghiên cứu, chế tạo.

Chi tiết máy và kết cấu được chế tạo từ các hợp kim này có khả năng tự làm tắt dao động khi sử dụng. Điều này làm giảm sự rung động của máy móc, giảm tiếng ồn và giảm nguy cơ của hiện tượng cộng hưởng.

Các hợp kim giảm chấn thường có hàm lượng Mn cao từ 60 đến 85%Mn. Khả năng giảm chấn tốt nhất sau tôi từ vùng γ và hoá già ở khoảng 450^0C. Sau gia công nhiệt luyện nêu trên, độ bền được tăng thêm và độ dẻo vẫn giữ ở mức đủ lớn ($\sigma_b = 620 \div 770$MPa; $\delta = 20 \div 25\%$).

Một trong những nguyên nhân làm tăng khả năng giảm chấn sau nhiệt luyện là sự hình thành mactenxit với cấu trúc siêu song tinh. Biên giới siêu song tinh có độ linh động và dễ dàng hấp thụ năng lượng dao động.

4.2.3.5. Brông silic (đồng thanh silic)

Độ hoà tan của silic trong đồng ở 842^0C bằng khoảng 5,3%. Khi hạ nhiệt độ, vùng α co hẹp lại. Ở nhiệt độ phòng, độ hoà tan của silic trong α còn khoảng 3,5%. Khi tăng hàm lượng silic, độ bền và độ dẻo tăng. Khi vượt quá 3%Si, độ dẻo bắt đầu giảm do xuất hiện pha γ giòn.

Brông silic thường được hợp kim hoá thêm niken, mangan, chì và các nguyên tố khác.

Các nguyên tố này nâng cao tính chống ăn mòn, cơ tính và cải thiện tính công nghệ của brông silic.

Với hàm lượng Mn lớn hơn 1,5% bắt đầu xuất hiện pha Mn_2Si. Niken tác dụng với silic tạo pha Ni_2Si có khả năng hoà tan trong α. Khi hạ nhiệt độ, pha này tiết ra ở dạng mịn, phân tán gây tác dụng hoá bền hợp kim.

Brông silic có tính đàn hồi cao, chống ma sát tốt và ổn định chống ăn mòn. Tính chất công nghệ của hợp kim này khá tốt. Nó có thể chịu cả gia

công áp lực nóng và nguội. Độ chảy loãng khi rót khuôn cao, do vậy brông silic điền đầy khuôn khá tốt khi đúc.

Nhược điểm của hợp kim này là có xu hướng hấp phụ khí mạnh khi nấu luyện.

Brông silic không phát tia lửa khi bị va đập hặc ma sát

Thành phần, ký hiệu các brông silic thông dụng được trình bày trong bảng 4.7.

Hợp kim BCuSi3Mn1 có tổ chức một pha, chịu gia công biến dạng tốt, cơ tính và tính chống ăn mòn cao. Hợp kim này chỉ dùng ở trạng thái biến dạng.

BCuSi1Ni3, tương tự BCuSi3Mn1, có tổ chức một pha, cơ tính, khả năng chống ăn mòn và chống mài mòn cao. Nó có thể hoá bền bằng gia công nhiệt luyện.

Sau khi tôi từ 850^{0}C, BCuSi1Ni3 có σ_b = 350MPa, δ = 30%.

Sau hoá già ở 450^{0}C trong vòng 1 giờ, độ bền nâng lên σ_b = 700MPa, độ dãn dài giảm xuống δ = 8%.

Hợp kim này được dùng để chế tạo các chi tiết quan trọng trong động cơ xe máy và các bán thành phẩm.

Brông silic chứa chì, trong nhiều trường hợp thay thế brông thiếc đắt, hiếm để chế tạo các chi tiết chịu ma sát.

Ví dụ BCuSi3Pb4 có thể thay thế BCuSn10P1 để làm ống lót chịu áp lực trung bình khoảng 75 kG/cm^2, tốc độ quay 1,2m/s khi tải va đập.

Trường hợp tải trọng tĩnh, áp lực riêng nó có thể chịu được khoảng 150kG/cm^2 và tốc độ quay tới 4m/s.

4.2.3.6. Brông berili (đồng thanh berili)

Brông berili là vật liệu quý vì nó tổng hợp các tính chất cơ, lý hoá cao.

a) Đặc điểm thành phần và tổ chức

Trên giản đồ pha Cu - Be (hình 4.22), ở phía giàu đồng thấy các pha sau:

• *Pha α*

Pha α là dung dịch rắn của Be trong Cu. Độ hoà tan của Be trong Cu ở 864^{0}C là 2,7%, ở 576^{0}C giảm xuống chỉ còn 1,6%.

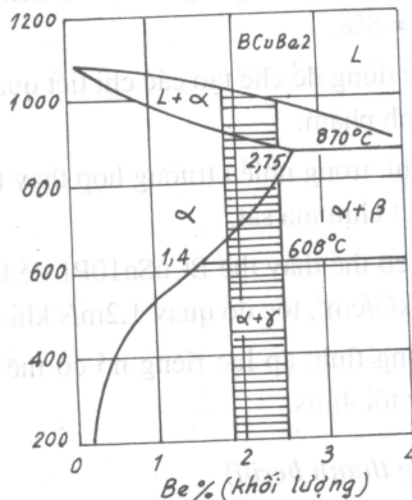
Ở nhiệt độ thường, Be hoà tan rất ít trong α, chỉ khoảng 0,2%.

• *Pha β*

Pha β là dung dịch rắn trên cơ sở hợp chất điện tử CuBe với nồng độ điện tử Ce = 3/2.

Mạng tinh thể của β thuộc loại lập phương thể tâm. Pha này chỉ ổn định đến 576^{0}C và sau đó bị phân hoá cùng tích.

$$\beta = [\alpha + \gamma] \quad (4.17)$$

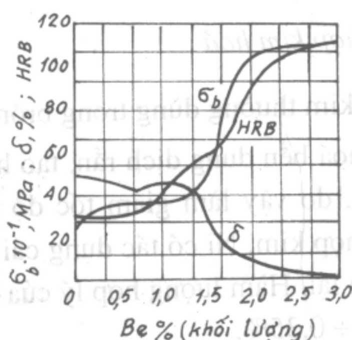


Hình 4.22. Giản đồ pha Cu – Be.

• *Pha γ*

Pha γ khác pha β ở chỗ nó có cấu tạo trật tự hoá.

Có thể tăng bền hợp kim Cu - Be bằng gia công nhiệt luyện, (hình 4.23).



Hình 4.23. Cơ tính phụ thuộc vào hàm lượng Be. Mẫu: brông berili cán nguội, tôi từ 780^{0}C, hoá già ở 300^{0}C trong 3 giờ.

Khi hàm lượng Be vượt quá 2,5%, độ dẻo của hợp kim sau nhiệt luyện hoá bền sẽ rất nhỏ, (δ < 2%). Vì vậy, hàm lượng Be trong hợp kim thường không quá 2,5%.

Brông berili được tôi từ nhiệt độ khoảng 750 ÷ 990^{0}C trong môi trường thông dụng là nước.

Sau tôi hợp kim này rất dẻo, có thể chịu gia công biến dạng nguội tốt.

Sự phân hoá dung dịch α quá bão hoà bắt đầu bằng sự tạo vùng GP giàu Be theo mặt $(100)_\alpha$. Vùng GP dạng đĩa, trong quá trình phân hoá tiếp theo chuyển thành pha trung gian dạng tấm liền mạng với mặt $(100)_\alpha$. Pha γ' có mạng chính phương thể tâm với sự sắp xếp trật tự của các nguyên tử. Trong quá trình phân hoá tiếp tục, kích thước γ' tăng, độ chính phương giảm và cuối cùng, pha γ' tách mạng, trở thành pha γ ổn định trên cơ sở liên kim loại CuBe. Hoá bền cực đại đạt được khi tổ chức gồm α và γ' dạng tấm, chiều dày từ 5 đến 10nm. Chế độ hoá già để tạo tổ chức này gồm tôi từ 780^{0}C, hoá già ở 320 ÷ 340^{0}C trong khoảng 2 ÷ 5 giờ.

Khi ram, khối lượng riêng của brông berili tăng lên khoảng 0,6%. Do vậy, kích thước của chi tiết từ brông berili sau nhiệt luyện bị co lại. Tính chất này của hợp kim làm cho việc thiết kế, chế tạo các chi tiết máy trở nên phức tạp hơn.

b) Ảnh hưởng của hợp kim hoá

Các nguyên tố hợp kim thường dùng trong brông berili là Ni, Ti.

Ni ngoài tác dụng hoá bền dung dịch rắn, tạo hạt nhỏ, còn làm chậm quá trình chuyển biến pha, do vậy làm giảm tốc độ tôi tới hạn của brông berili. Đối với cơ tính của hợp kim, Ni có tác dụng cải thiện độ bền nóng do làm chậm quá trình kết tinh lại. Hàm lượng hợp lý của Ni trong hợp kim này được xác định khoảng 0,15 ÷ 0,35%.

Ti có khả năng tạo pha $TiBe_2$ và Cu_5Ti gây hoá bền phụ thêm. Brông berili có khả năng chống lại vi biến dạng dẻo nhờ tác dụng hãm lệch hiệu quả của các phần tử hoá bền phân tán. Điều này sẽ dẫn tới làm giảm vi biến dạng dẻo thuận nghịch và không thuận nghịch khi chịu tải, do vậy làm tăng ổn định chống dão - yếu tố quyết định chất lượng của vật liệu đàn hồi.

c) Đặc điểm tính chất và ứng dụng

Tính chất của các brông berili thông dụng được trình bày trong bảng 4.9.

Bảng 4.9. Cơ tính một số brông berili

Ký hiệu			Tôi		Tôi + hoá già theo chế độ tối ưu		
Việt Nam	CDA	Nga	σ_b, MPa	δ, %	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %
BCu97,5Be1,9NiTi	-	БрБНТ1,9	400-500	38-45	1150-1250	700	4-6
BCu98Be2	172	БрБ2	400-500	38-40	1150-1250	600	4-6
BCu97,5Be2,	-	БрБ2,5	400-500	-	-	650	-
BCu97,8Be1,7NiTi	-	БрБНТ1,7	300-400	45-50	1000-1100	400	5-7

Brông berili có độ bền, độ cứng, giới hạn mỏi cao, đặc biệt giới hạn đàn hồi thuộc loại cao nhất so với các hợp kim đồng khác.

Brông berili được ứng dụng để chế tạo các chi tiết quan trọng đòi hỏi tổ hợp đồng thời nhiều tính chất độc đáo, đặc biệt là tính đàn hồi. Tuy vậy, brông berili trong thực tế vẫn còn bị hạn chế ứng dụng do giá thành cao, sự khan hiếm và độc hại của Be đối với sức khoẻ con người.

4.2.3.7. Brông đặc biệt

Brông đặc biệt có ứng dụng rộng rãi trong ngành chế tạo máy hiện đại và trong các lĩnh vực kỹ thuật mới.

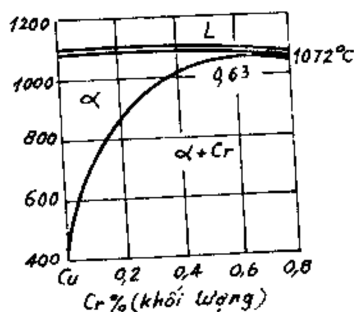
Về tính chất có thể phân brông đặc biệt thành hai loại :

1 - Brông có độ bền và độ dẫn điện cao.

2 - Các hợp kim đồng bền nóng.

a) Brông có độ bền và độ dẫn điện cao

Brông đặc biệt loại này thường được hợp kim hoá bằng các nguyên tố: Cr, Zr, Ag, Cd, Ti, Ni, Si v.v..



Hình 4.24. Giản đồ pha của Cu – Cr.

Để đảm bảo độ dẫn điện cao, tổng lượng hợp kim cần nhỏ hơn 3%, đồng thời sự tồn tại của chúng phải chủ yếu ở dạng các pha liên kim loại chứ

không được tan trong dung dịch rắn α. Độ bền cao của hợp kim được đảm bảo nhờ hiệu ứng hoá bền phân tán.

Hợp kim này cũng có thể hoá bền bổ sung bằng biến dạng.

Dưới đây xét ảnh hưởng của một số nguyên tố hợp kim điển hình:

- *Crom (Cr)*

Giản đồ pha của Cu - Cr được trình bày trên hình 4.24.

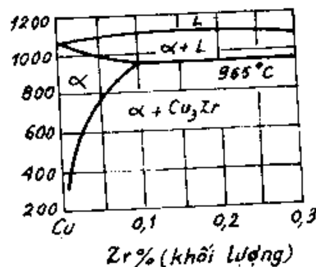
Crom không tương tác với đồng để tạo pha liên kim loại. Độ hoà tan của nó trong đồng ở 1072°C rất nhỏ khoảng 0,65%, ở 400°C giảm xuống chỉ còn 0,02%.

Do độ hoà tan giảm dần theo nhiệt độ, brông crom có thể hoá bền bằng nhiệt luyện gồm tôi và hoá già. Sau nhiệt luyện, độ bền, độ cứng, độ dẫn điện dẫn nhiệt của hợp kim tăng lên rất mạnh.

Hàm lượng crôm thường dùng khoảng từ 0,4 đến 0,1%

- *Ziriconi (Zr)*

Ziriconi tác dụng với đồng tạo hợp chất liên kim loại. Hợp chất liên kim loại giàu đồng nhất có công thức Cu_3Zr. Giản đồ pha Cu - Zr được trình bày trên hình 4.25.



Hình 4.25. Giản đồ pha Cu – Zr.

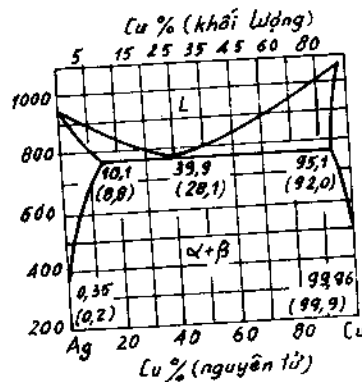
Ở nhiệt độ cùng tinh, độ hoà tan của Zr trong đồng khoảng 0,1%. Khi hạ nhiệt độ, độ hoà tan giảm xuống, ở 400°C độ hoà tan còn rất nhỏ hầu như không đáng kể.

Do độ hoà tan của Zr trong Cu giảm xuống cùng với nhiệt độ, khi hoá già, các brông ziriconi đã tôi sẽ xảy ra hoá bền phân tán. Ziriconi nâng cao độ bền nóng và khả năng chống dão của brông.

So với brông crom, ở nhiệt độ 400°C tuy độ bền bằng nhau, nhưng độ dẫn điện và độ dẻo của brông ziriconi cao hơn.

- *Bạc (Ag)*

Bạc và đồng hoà tan có hạn vào nhau và tạo ra cùng tinh ở 779°C. Giản đồ pha Cu - Ag được biểu diễn trên hình 4.26.



Hình 4.26. Giản đồ pha Cu – Ag.

Độ hoà tan của Ag trong Cu ở nhiệt độ cùng tinh là 8% và ở nhiệt độ thường giảm xuống còn rất nhỏ khoảng < 0,1%.

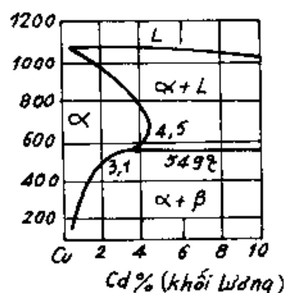
Với hàm lượng Ag < 0,25%, độ dẫn điện và độ bền của đồng hầu như không bị ảnh hưởng.

Ag với hàm lượng nhỏ có tác dụng nâng cao nhiệt độ kết tinh lại và khả năng chống dão của đồng.

Hàm lượng Ag trong hợp kim thường không lớn hơn 0,25%.

- *Cadimi (Cd)*

Cadimi tạo với đồng hợp chất Cu_2Cd. Độ hoà tan của Cd trong Cu rất nhỏ và giảm theo nhiệt độ, (hình 4.27).



Hình 4.27. Giản đồ pha Cu – Cd.

Cadimi làm tăng độ bền hợp kim sau nhiệt luyện và ít ảnh hưởng đến độ dẫn điện. Gia công biến dạng cũng gây hoá bền brông cadimi khá mạnh.

Ti, Ni có tác dụng tăng bền, nâng cao nhiệt độ kết tinh lại và độ bền nóng của đồng.

Trong bảng 4.10 trình bày tính chất của một số brông đặc biệt.

Brông đặc biệt có độ bền, độ dẫn điện cao được ứng dụng chủ yếu để chế tạo dây dẫn điện nói chung, đặc biệt là cáp tải điện cao thế, điện cực máy hàn và các chi tiết trong máy điện.

b) Hợp kim đồng chịu nóng

Yêu cầu đề ra đối với hợp kim đồng chịu nóng phụ thuộc vào lĩnh vực ứng dụng.

Bảng 4.10. Tính chất của một số brông đặc biệt có độ bền và độ dẫn điện cao

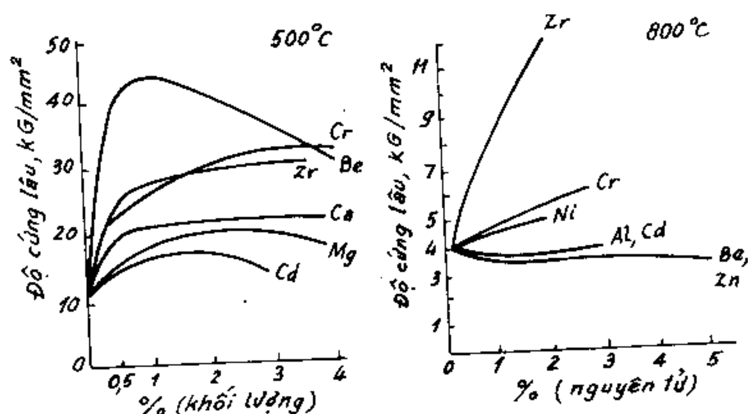
Ký hiệu		Thành phần hoá học, % khối lượng Cu còn lại	σ_b, MPa	δ, %	Điện trở suất, μ.Ω.cm
Việt Nam	Nga				
Cu	M	-	220	45	1,72
BCu99,8Al	БрСр	0,1Ag	440	14	1,85
BCu99Cd1	БрКд	1,0Cd	420	17	2,28
BCu99,7Mg0,3	БрМг0,3	0,3Mg	530	3	2,0
BCu99,5Mg0,5	БрМг0,5	0,5Mg	540	-	3,0
BCu99,2Mg0,8	БрМг0,8	0,8Mg	650	-	3,7
BCu99,3Cr0,7	БрХ	0,7Cr	450	19	2,03
BCu99,6Zr0,4	БрЦр0,4	0,4Zr	480	17	2,08
BCu99,2Cr0,7Zr0,05	БрХЦр	0,7Cr; 0,05Zr	500	24	2,04
BCu98Ni1,5BeTi	БрНБТ	1,5Ni; 0,3Be; 0,1Ti	520	5	3,97
BCu96Ni2,5CrSi	БрНХК	2,5(Co+Ni); 0,7Cr; 0,7Si	800	17	3,72

Nói chung những hợp kim đồng chịu nóng cần phải có độ bền nóng cao, tính ổn định chống oxy hoá, điện trở suất nhỏ và hệ số dẫn nhiệt lớn.

Thoả mãn đồng thời các yêu cầu này là một điều rất khó. Hợp kim hoá phức tạp để nâng cao bền nóng theo cách thông thường không hợp lý trong trường hợp này, vì sẽ làm giảm độ dẫn điện và dẫn nhiệt.

Có thể nâng cao độ bền nóng và giữ được độ dẫn điện lẫn dẫn nhiệt cao khi thoả mãn các điều kiện sau:

- nhiệt độ nóng chảy cao;
- nhiệt độ bắt đầu kết tinh lại cao;
- độ hoà tan của nguyên tố hợp kim trong đồng rắn nhỏ;
- khối lượng hợp lý của các pha khó chảy phân bố phân tán và ít tan trong đồng.



Hình 4.28. Ảnh hưởng của các nguyên tố khác nhau đến độ cứng lâu của đồng ở nhiệt độ cao.

Zr, Hf, Ti là các nguyên tố nâng cao nhiệt độ kết tinh lại của đồng rất mạnh, (hình 4.28).

Hợp kim hoá một lượng nhỏ các kim loại khó chảy gây hoá bền đồng đáng kể ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao đồng thời không ảnh hưởng nhiều đến độ dẫn điện và dẫn nhiệt.

Các hợp kim chịu nóng thường có tổ chức dị pha. Những hợp chất hoá học bền nóng không chứa đồng ví dụ Ni_3Al, NiAl, NiBe, Ni_2Si, Co_2B, Cr_2Zr, Cr_2Ti,v.v.. hoà tan rất nhỏ trong đồng ở trạng thái rắn, có tác dụng nâng cao độ bền nóng của đồng rất mạnh.

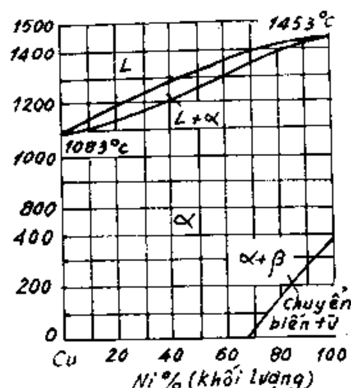
Thành phần và tính chất một số hợp kim đồng bền nóng trình bày trong bảng 4.10.

4.2.3.8. Hợp kim đồng niken

Các hợp kim của đồng với niken có cơ tính, khả năng ổn định chống ăn mòn cao và những tính chất nhiệt điện quý giá đặc biệt. Chính vì vậy chúng có ý nghĩa rất lớn trong kỹ thuật.

a) Đặc điểm về tổ chức và tính chất của hợp kim hai cấu tử Cu - Ni

Đồng với niken tạo ra giản đồ pha hoà tan vô hạn ở cả thể lỏng và thể rắn, (hình 4.29).



Hình 4.29. Giản đồ pha Cu – Ni.

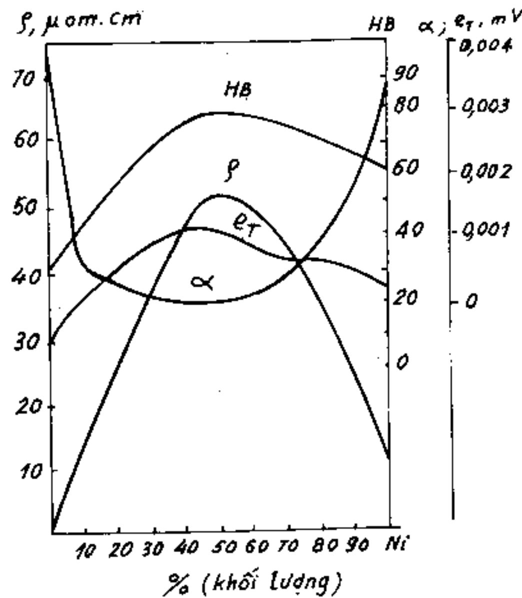
Niken khi hoà tan trong đồng gây hiệu quả hoá bền khá mạnh. Ứng với nồng độ khoảng 30 ÷ 35% Ni, pha α có độ bền, độ cứng, điện trở suất cực đại và hệ số nhiệt điện trở xấp xỉ bằng không, (hình 4.30).

Trong thực tế thường dùng các hợp kim với hàm lượng 30% Ni. Hợp kim với thành phần này có tổ chức một pha, chịu gia công biến dạng nóng và nguội đều tốt.

Để nâng cao khả năng chống ăn mòn, cơ tính và cải thiện các tính chất vật lý (dẫn điện, dẫn nhiệt) của hợp kim Cu - Ni, người ta thường hợp kim hoá thêm các nguyên tố như : Fe, Mn, Al, Zn, Pb.

b) Phân loại các hợp kim đồng niken và ứng dụng

Các hợp kim đồng niken trong kỹ thuật được phân thành hai nhóm cơ bản:



Hình 4.30. Tính chất của hợp kim hệ Cu – Ni.

Nhóm hợp kim ổn định chống ăn mòn và nhóm kỹ thuật điện. Thuộc nhóm hợp kim ổn định chống ăn mòn có melkhiorơ (đồng bạch), noizinberơ và cunial. Nhóm thứ hai gồm hợp kim manganin, các hợp kim làm dây bù và hợp kim làm cặp nhiệt.

Thành phần, ký hiệu và tính chất của một số hợp kim Cu - Ni trình bày trong bảng 4.11.

- *Melkhiorơ*

Hợp kim trên cơ sở hệ Cu - Ni gồm hai hoặc nhiều cấu tử, trong đó Ni là nguyên tố hợp kim chính được gọi là melkhiorơ.

Bảng 4.11. Thành phần, tính chất các hợp kim Cu - Ni

Ký hiệu hợp kim	Thành phần, %		Cơ lý tính				δ, %
	Ni + Co	nguyên tố khác	độ dẫn nhiệt cal/cm.s.độ	điện trở suất $\Omega.mm^2/m$	hệ số nhiệt điện trở	σ_b, MPa	
МНжМц30-0,8-1	30	0,8Fe; 1Mn	0,0009	0,42	0,0012	400	23,28
МН18	19		0,092	0,209	0,00029	400	35
МНц15-20	19	20Zn	0,08-0,0005	0,26	2.10^{-4}	460	35,45
МНцС17-10-10	17	10Pb; 10Zn	-	-	-	400	40
CunialA.MHA13-3	13	3Al	-	-	-	380	20
CunialB.MHA6-1,5	6	1,5Al	-	-	-	380	26
МН5	5		0,51	0,07	15.10^{-4}	270	58
МН06 (ТП)	0,6		0,65	0,0310	27.10^{-4}	300	50
МН6 (Т6)	6	0,05Fe;0,02Mn; 0,05Al;0,002Pb; 0,002Zn	-	0,223	$2,67.10^{-5}$	890	28
МНМц 3-12	3	12Mn	0,052	0,435	3.10^{-5}	660	30

Melkhiorơ có độ bền cao. Bằng gia công biến cứng, có thể làm tăng độ bền của hợp kim này đáng kể. Tính chống ăn mòn của melkhiorơ trong nước sông, nước biển và trong một số dung dịch axit hữu cơ khá tốt.

Để đảm bảo độ bền, điện trở, sức nhiệt điện động đạt giá trị cao, hàm lượng Ni tối thiểu cần đưa vào hợp kim là 30%. Trong trường hợp cần tiết kiệm kim loại quý, người ta có thể giảm thành phần nguyên tố này xuống khoảng 19 ÷ 20%. Khi giảm Ni, sức nhiệt điện động và điện trở của melkhiorơ cũng giảm xuống.

Để tăng tính ổn định chống ăn mòn của melkhiorơ, người ta hợp kim hoá thêm Fe và Mn.

Trong thời gian gần đây, trên cơ sở hệ Cu - Ni, người ta đã nghiên cứu và chế tạo các hợp kim hoá bền nhờ phân hoá Spinodal.

Một trong số các hợp kim ấy có thành phần: 30%Ni + 2,8%Cr còn lại là Cu. Hợp kim này sau khi nhiệt luyện phân hoá Spinodal đạt được độ bền cực đại cao hơn gấp gần 2 lần so với hợp kim Cu + 30%Ni.

Hợp kim chứa thêm 2,8% Cr ngoài độ bền cao tính công nghệ tốt, khả năng chống ăn mòn rất tốt, nó còn có giới hạn mỏi cao hơn hợp kim không có Cr khoảng 40%.

Nhược điểm của melkhiorơ là giá thành đắt.

Melkhirơ được ứng dụng để chế tạo các ống ngưng trong tàu biển, các dụng cụ y tế, các lưới kim loại hoặc các chi tiết máy chính xác và máy trong ngành công nghiệp hoá chất.

- *Noizinberơ*

Noizinberơ là hợp kim 3 cấu tử của Cu - Ni - Zn với hàm lượng Ni khoảng 5 ÷ 35% và Zn khoảng 13 ÷ 45%.

Về cơ tính, độ bền của noizinberơ cao hơn melkhiorơ vì ngoài Ni nó còn được hoá bền phụ thêm bởi Zn.

Độ dẻo của noizinberơ lớn, do vậy nó có thể dễ dàng chịu gia công biến dạng nóng và nguội .

Các chi tiết từ noizinberơ có tính ổn định chống ăn mòn cao, màu sắc lóng lánh đẹp, không bị oxy hoá trong khí quyển, chịu đựng các dung dịch muối và axit hữu cơ rất tốt.

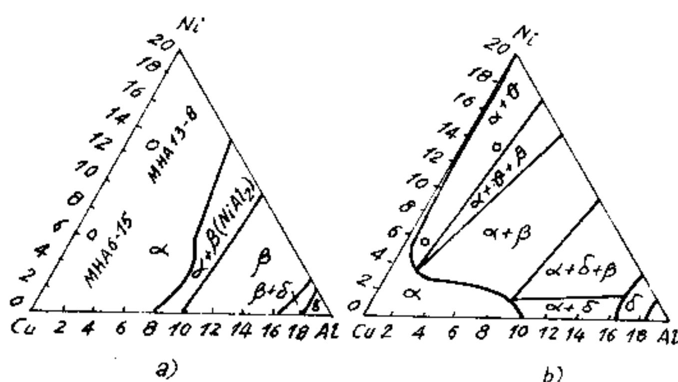
Khi cần cải thiện tính gia công cắt gọt, người ta bổ sung thêm chì vào noizinberơ. Trong trường hợp này noizinberơ không chịu được gia công biến dạng nóng.

Noizinberơ được dùng để chế tạo các chi tiết, dụng cụ cơ khí chính xác, dụng cụ y tế, bát chén dùng trong kỹ thuật, các chi tiết trong công nghiệp điện thoại v.v.. Từ noizinberơ chứa chì, người ta chế tạo các chi tiết của các loại đồng hồ.

- *Cunial*

Cunial là hợp kim ba nguyên tố : Cu - Ni - Al.

Độ hoà tan của Ni và Al trong Cu giảm xuống rất mạnh khi hạ nhiệt độ, (hình 4.31).



Hình 4.31 - Mặt cắt đẳng nhiệt giản đồ pha Cu - Ni - Al ở 1000°C (a) và 400°C (b).

Do vậy cunial là hợp kim có thể nhiệt luyện tăng bền.

Nhiệt độ tôi cunial khoảng 1000^0C. Hoá già thường tiến hành ở 500 ÷ 600^0C. Pha hoá bền tiết ra trong quá trình hoá già là θ(NiAl) và β($NiAl_2$).

Biến dạng nguội ngay sau khi tôi sẽ làm tăng hiệu quả hoá bền khi hoá già tiếp theo. Chẳng hạn cunial sau tôi ở 900^0C có σ_b = 250 ÷ 350MPa. Biến dạng nguội mẫu đã tôi khoảng 25% và hoá già tiếp theo ở 550^0C trong khoảng 2 ÷ 3 giờ, độ bền hợp kim tăng lên, σ_b = 800 ÷ 900MPa.

Trong công nghiệp, ứng dụng hai loại cunial:

Cunial A. MHA 13-3 và cunial B. MHA 6-1,5, (bảng 4.11).

Các hợp kim này có độ bền và tính đàn hồi cao, khả năng chống ăn mòn tốt, không có xu hướng biến giòn khi hạ xuống vùng nhiệt độ âm.

Cunial dùng để chế tạo các chi tiết có độ bền cao, chịu dựng ăn mòn hoặc các lò xo v.v..

- *Manganin*

Manganin là hợp kim của Cu với Ni và Mn.

Hợp kim này có sức điện động rất nhỏ khi ghép đôi với đồng. Điều đáng chú ý là hệ số nhiệt điện trở của hợp kim này hầu như không đáng kể.

Do những đặc điểm đó manganin được dùng làm các điện trở mẫu và các dụng cụ đo điện chính xác. Manganin rất dẻo, chịu gia công biến dạng nóng và nguội đều tốt.

- *Hợp kim làm dây bù*

Các hợp kim MH 0,6 (TП) và MH16 (TБ) có tổ chức một pha dung dịch rắn α. Độ dẻo của các hợp kim này rất cao, do vậy tính gia công áp lực của chúng rất tốt.

Tính chất đặc trưng của các hợp kim này là sức nhiệt điện động rất nhỏ. Vì vậy chúng được làm dây bù cho các cặp nhiệt Pt - PtRd, Pt - Au v.v...

CHƯƠNG 5

NIKEN VÀ HỢP KIM NIKEN

5.1. LÝ THUYẾT CHUNG VỀ NIKEN VÀ HỢP KIM NIKEN

5.1.1. Khái niệm chung

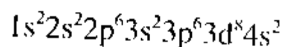
Niken là một trong những kim loại được phát hiện sớm, vào khoảng năm 1751.

Thực ra niken ở dạng hợp kim đã được loài người sử dụng từ lâu. Ngày nay, do sự phát triển của các ngành kỹ thuật hiện đại, như: kỹ thuật điện tử, điều khiển tự động, vật lý âm thanh, vật lý quang học, kỹ thuật nhiệt độ cao v.v... vai trò của niken và hợp kim của nó càng ngày càng trở nên quan trọng.

Các nước có sản lượng niken lớn trên thế giới phải kể đến là Liên bang Nga, Canada, Mỹ, Nam Phi, v.v...

5.1.2. Tính chất của niken

Niken là kim loại thuộc chu kỳ 4, nhóm VIII, trong bảng tuần hoàn Mendeleev. Số thứ tự nguyên tố của niken là 28. Cấu hình điện tử của nó có dạng:



$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$$

Niken có cơ tính cao ($\sigma_b = 450 \div 500MPa$; $\delta = 50\%$), khả năng ổn định chống ăn mòn lớn .

Một số tính chất vật lý quan trọng của niken được trình bày trong bảng 1.1 chương 1.

Niken là kim loại sắt từ, sau Fe và Co, điểm Curie của nó khoảng 358°C.

5.1.3. Đặc điểm sản xuất bán thành phẩm

Quy trình sản xuất niken bắt đầu từ quặng thường qua một số giai đoạn: chế biến, xử lý, làm giàu quặng, thuỷ luyện hoặc hoả luyện kết hợp với phương pháp tuyển từ để nhận được các hợp chất giàu niken, điện phân các hợp chất này để nhận được niken, tinh luyện để khử tạp chất.

Phương pháp tinh luyện trong lò tia lửa điện cho phép khử tạp chất khá triệt để và nhận được Ni có độ sạch cao.

Trong kỹ thuật, thông thường người ta sử dụng loại niken sau điện phân. Niken được đúc thỏi, qua gia công biến dạng, chế biến thành các bán thành phẩm với hình dạng và kích thước khác nhau.

Niken được phân loại theo hàm lượng tạp chất. Trong bảng 5.1 trình bày thành phần một số loại niken kỹ thuật được sản xuất ở Liên bang Nga.

Niken có tính ổn định chống ăn mòn khá tốt. So với các kim loại kỹ thuật khác, niken có khả năng ổn định chống ăn mòn trong khí quyển cao hơn cả.

Dưới tác dụng của không khí ẩm, bề mặt niken bị mờ do tạo ra lớp oxyt rất mỏng có tính bảo vệ tốt.

Trong nước ngọt, niken bị ăn mòn rất chậm khoảng 0,003mm/năm.

Dưới tác dụng của nước biển hoặc nước khoáng, niken bị ăn mòn nhanh hơn nhưng cũng không đáng kể: 0,13 ÷ 0,61mm/năm.

Các dung dịch muối, kiềm hoặc axit hữu cơ hầu như không gây ăn mòn niken.

Ví dụ, trong dung dịch kiềm 50%, tốc độ ăn mòn niken chỉ khoảng 0,01 - 0,003mm/năm.

Trong một số axit mạnh như HCl, HNO_3, H_2SO_4 v.v... niken tỏ ra kém ổn định.

Các loại khí khô như oxy, nitơ, sunfua, amoniac, halogen v.v... không gây ăn mòn niken.

Cũng trong các môi trường khí này, khi tăng độ ẩm, niken sẽ bị ăn mòn khá nhanh.

Bảng 5.1. Thành phần, ký hiệu của niken

Ký hiệu	Ni + Co không nhỏ hơn	Co không lớn hơn	Tạp chất, % không lớn hơn						
			C	Mg	Al	Si	P	S	Mn
HO	99,99	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
H1y	99,93	0,10	0,01	0,001	-	0,002	0,001	0,001	-
H1	99,93	0,10	0,01	0,001	-	0,002	-	0,003	-
H2	99,8	0,15	0,02	-	-	-	-	0,003	-
H3	98,6	0,7	0,10	-	-	-	-	0,03	-
H4	97,6	0,7	0,15	-	-	-	-	0,04	-

Ký hiệu	Tạp chất, % không lớn hơn								
	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi
HO	0,002	0,001	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,003	0,0003	0,0003
H1y	0,01	0,015	0,0008	0,001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
H1	0,01	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
H2	0,04	0,04	0,005	-	-	-	-	-	-
H3	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-
H4	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-

Niken không độc, không gây phân huỷ vitamin do vậy nó được ứng dụng khá rộng rãi để chế tạo dụng cụ, máy móc và thiết bị chế biến, bảo quản thực phẩm.

Tính chất của niken phụ thuộc nhiều vào thành phần các tạp chất.

5.1.4. Ảnh hưởng của tạp chất và các nguyên tố hợp kim

5.1.4.1. Ảnh hưởng của tạp chất

Phụ thuộc vào hình thức tồn tại trong niken, các tạp chất được chia thành ba nhóm: nhóm hoà tan trong dung dịch rắn α, nhóm tạo với niken hợp chất hoá học và nhóm tồn tại độc lập.

a) Các tạp chất hoà tan trong dung dịch rắn

Thuộc nhóm này có các nguyên tố Co, Fe, Si, Cu, v.v... Các tạp chất nhóm này ít gây tác dụng xấu đến độ dẻo của niken. Trong nhiều trường hợp, chúng được sử dụng làm nguyên tố hợp kim để tăng bền và tạo ra các tính chất hoá lý cần thiết.

b) Nhóm tạp chất tạo hợp chất hoá học

Thuộc nhóm này có lưu huỳnh (S) , oxy (O) v.v...

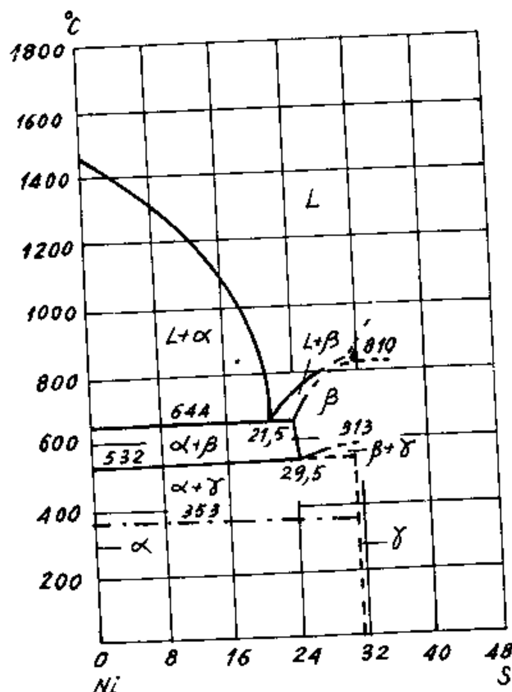
- *Lưu huỳnh (S)*

Lưu huỳnh là tạp chất có hại trong Ni. Giản đồ pha Ni - S được trình bày trên hình 5.1.

Giữa Ni và S tạo ra một loạt các hợp chất, trong đó Ni_3S_2 là tạp chất giàu Ni nhất.

Cùng tinh ($Ni + Ni_3S_2$) giòn và có nhiệt độ nóng chảy thấp ($t_{ch} = 644^0C$). Khi kết tinh, cùng tinh bọc viền theo biên giới hạt, làm cho Ni trở nên giòn.

Tại vùng nhiệt độ gia công nóng, cùng tinh ($Ni + Ni_3S_2$) bị chảy, dễ dàng hấp thụ oxy, tạo ra oxyt, điều đó càng làm tăng thêm tính giòn của Ni.



Hình 5.1. Giản đồ pha Ni – S.

Thực tế, chỉ một lượng nhỏ lưu huỳnh (< 0,01%) đã làm Ni dễ dàng phá huỷ khi gia công biến dạng.

Để giảm tác hại của lưu huỳnh, một mặt người ta giảm thiểu hàm lượng của nó (<0,005%), mặt khác đưa thêm vào Ni các nguyên tố có tác dụng trung hoà ảnh hưởng xấu của lưu huỳnh như Mg, Mn hoặc Li v.v...

Mg, Mn tác dụng với S tạo ra MgS và MnS. Hợp chất MgS có nhiệt độ nóng chảy cao tạo ra tâm mầm ký sinh khi kết tinh niken, do vậy nó phân bố ở giữa hạt, không làm xấu tính chất của kim loại này.

MnS tuy phân bố ở biên giới hạt nhưng không tạo cùng tinh dễ chảy, do vậy hạn chế tác hại của S.

Một điều cần chú ý là cả MnS và MgS đều dễ dàng loại ra khỏi Ni cùng với xỉ trong quá trình luyện.

- *Oxy (O)*

Oxy là tạp chất có hại đối với niken và hợp kim của nó.

Cùng tinh (Ni + NiO) ứng với hàm lượng 0,236% oxy kết tinh theo biên giới hạt, nóng chảy ở 1438°C, có độ cứng HB xấp xỉ 200 và giòn. Niken với hàm lượng 0,02% oxy đã khó gia công áp lực và dễ bị phế phẩm.

Ngoài tác dụng hoá giòn, oxy trong Ni còn gây ra "bệnh nứt hyđro" tương tự như trong đồng (Cu).

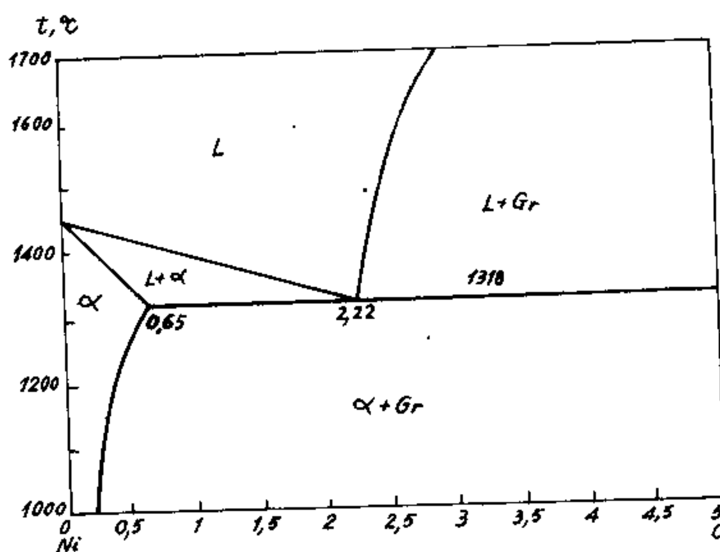
Do vậy, ủ Ni và hợp kim Ni có tạp chất oxy không được sử dụng môi trường hoàn nguyên chứa hyđro.

c) Nhóm tạp chất ít tan và không tạo hợp chất

Thuộc nhóm này có một số nguyên tố sau: C, Bi, Pb, Sb và As, v.v...

- *Cacbon (C)*

Cacbon tạo với niken giản đồ pha dạng cùng tinh, hình 5.2



Hình 5.2. Giản đồ pha Ni – C.

Độ hoà tan của cacbon trong niken rất nhỏ và không đáng kể ở nhiệt độ thường.

Cùng tinh (Ni + C) kết tinh ở 1318°C và phân bố theo biên giới hạt. Đây là tổ chức rất giòn. Vì vậy sự có mặt của cacbon trong niken với hàm lượng nhỏ (0,2%) đã làm cho kim loại này bị giòn nguội.

Với hàm lượng rất nhỏ (< 0,2%), cacbon có tác dụng tốt, khử oxy và nâng cao chất lượng thỏi đúc.

- *Chì (Pb) và bismut (Bi)*

Chì và bismut là các tạp chất có hại, chúng làm cho niken bị bở nóng khi gia công áp lực.

Nguyên nhân gây ra bở nóng là do khi kết tinh, Pb, Bi tạo ra cùng tinh dễ chảy phân bố theo biên giới bao quanh hạt.

Để cải thiện tính cắt gọt của hợp kim không cần phải gia công áp lực nóng, người ta có thể tăng thêm hàm lượng chì.

- *Antimon (Sb) và asen (As)*

Các tạp chất này gây ảnh hưởng xấu đến tính chất của niken. Chúng làm cho niken bị giòn và dễ phế phẩm khi gia công áp lực.

- *Phốt pho (P) và cadimi (Cd)*

Photpho, cadimi cũng là các tạp chất có hại đối với niken.

Các tạp chất này làm giảm cơ tính, làm xấu tính chất công nghệ và ảnh hưởng không tốt đến các tính chất vật lý của niken.

Niken bán thành phẩm theo tiêu chuẩn Liên bang Nga được ký hiệu là HП1, HП2,HП3, HП4, tương ứng với lượng tạp chất tăng dần. Cơ tính của Ni phụ thuộc vào lượng tạp chất. Ví dụ HП1 có $\sigma_b = 280 \div 300$MPa, $\delta =$ 50% trong khi đó HП4 có $\sigma_b = 400 \div 500$MPa, $\delta = 40\%$. Nhiệt độ bắt đầu kết tinh lại của Ni khoảng 525°C.

5.1.4.2. Ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim

Các nguyên tố hợp kim chính trong niken là Cu, Cr, Mn, Si, Al, Mo, Co, W, Fe, v.v...

- *Đồng (Cu)*

Đồng và niken tương tác với nhau theo giản đồ pha dạng hoà tan vô hạn, (hình 4.29).

Đồng có tác dụng nâng cao cơ tính, tính ổn định chống ăn mòn, và khả năng chịu gia công áp lực của niken.

Hợp kim của niken với đồng có khả năng chống ăn mòn cao hơn niken hoặc Cu ở trạng thái riêng rẽ.

Đồng làm giảm hệ số nhiệt điện trở và tạo ra các tính chất vật lý quý giá khác, xem hình 4.30.

- *Nhôm (Al)*

Độ hoà tan của nhôm trong niken khá lớn, khoảng 15%.

Trong các hợp kim Ni - Cu, nhôm làm tăng độ bền và độ dẻo.

Với hàm lượng nhỏ, nhôm ảnh hưởng ít đến độ dẫn điện và sức nhiệt điện động của Ni cũng như hợp kim niken.

Nhôm hạ thấp nhiệt độ chuyển biến từ của niken, tăng cường tính chất nhiệt điện ở vùng chuyển biến từ.

Trong một số hợp kim niken, nhôm làm tăng tính ổn định chống ăn mòn.

Nhôm hầu như không bị bay hơi đến tận 2000°C. Đặc điểm này đảm bảo chế độ làm việc ổn định của các đèn điện tử ở vùng nhiệt độ cao.

- *Mangan (Mn)*

Mangan có khả năng hoà tan trong đồng và niken với hàm lượng khá lớn. Nó làm tăng cơ tính, tăng độ bền nóng và tính công nghệ của các hợp kim niken.

Mangan có tác dụng khử oxy và làm trung hoà ảnh hưởng xấu của lưu huỳnh trong hợp kim niken.

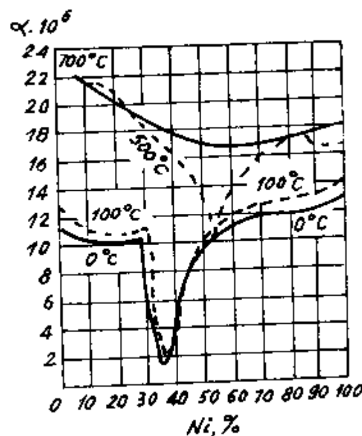
Đối với những hợp kim làm đèn điện tử, mangan có hại vì nó dễ bay hơi, gây ảnh hưởng xấu đến chế độ làm việc của đèn.

- *Sắt (Fe)*

Sắt và niken hoà tan vô hạn vào nhau. Sắt không gây ảnh hưởng xấu đến tính công nghệ của niken nhưng làm giảm tính ổn định nóng của kim loại này. Trong một số hợp kim Ni - Cu, sắt nâng cao tính ổn định chống ăn mòn va đập.

Đối với các hợp kim làm dây bù trong kỹ thuật đo nhiệt, sắt là tạp chất có hại vì nó làm thay đổi sức nhiệt điện động.

Sắt làm giảm hệ số dãn nở nhiệt của niken. Trên cơ sở hệ Fe - Ni có thể tạo ra hợp kim với hệ số dãn nở nhiệt α_t nhỏ xấp xỉ bằng không, (hình 5.3).



Hình 5.3. Sự thay đổi hệ số dãn nở nhiệt của hợp kim Ni – Fe.

- *Silic (Si)*

Silic hoà tan trong niken rất hạn chế. Do vậy lượng silic trong hợp kim niken thường nhỏ. Silic có tác dụng nâng cao tính ổn định chống ăn mòn, tăng điện trở, cải thiện tính đúc và là nguyên tố khử oxy.

Khi tăng hàm lượng silic sẽ làm giảm khả năng gia công áp lực và sức nhiệt điện động của hợp kim niken.

- *Crom (Cr)*

Khả năng hoà tan của Cr trong niken khá lớn và phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở 1100^{0}C niken hoà tan được 52% Cr. Khi hạ nhiệt độ xuống 500^{0}C, độ hoà tan của Cr trong Ni giảm xuống còn 32%.

Crom làm tăng khả năng chống ăn mòn và tính ổn định nóng của hợp kim Ni. Các hợp kim niken bền nóng thường được hợp kim hoá bằng Cr.

Crom, ngoài các ảnh hưởng trên, còn nâng cao điện trở và giảm hệ số nhiệt điện trở của hợp kim niken.

- *Coban (Co), vonfram (W), molipden (Mo)*

Các nguyên tố này đều có khả năng tạo dung dịch rắn thay thế với độ hoà tan khá lớn trong niken.

Chúng có tác dụng nâng cao độ bền nóng và khả năng chống ăn mòn của vật liệu này. Khi tan trong Ni, chúng làm tăng điện trở suất và giảm hệ số nhiệt điện trở.

5.1.5. Nhiệt luyện hợp kim niken

Về nguyên tắc, niken và hợp kim của nó có thể chịu các dạng nhiệt luyện sau: ủ, tôi và hoá già.

Dạng nhiệt luyện hoá bền gồm tôi + hoá già thường chỉ áp dụng cho một số hợp kim niken kết cấu bền nóng.

Đại bộ phận các hợp kim niken khi sử dụng đều qua ủ.

Để tránh oxy hoá, làm xấu chất lượng bề mặt các chi tiết hoặc bán thành phẩm từ hợp kim niken, người ta ứng dụng quy trình ủ sáng.

Môi trường để ủ sáng Ni và hợp kim niken có thể là hyđro sấy khô, khí lò sinh khí hoặc hỗn hợp một số loại khí khác nhau.

Tất nhiên, các hợp kim niken chứa tạp chất oxy không được ủ trong môi trường hyđro vì sẽ gây nứt.

5.2. HỢP KIM NIKEN CÔNG NGHIỆP

Tất cả các hợp kim niken theo công dụng được chia thành các nhóm sau: hợp kim niken kỹ thuật điện, hợp kim niken có tính chất hoá lý đặc biệt, hợp kim niken bền nóng và ổn định nóng.

5.2.1. Hợp kim niken dùng trong kỹ thuật điện

Các hợp kim niken được dùng khá rộng rãi trong kỹ thuật điện thông thường và kỹ thuật điện chân không.

Đối với ngành kỹ thuật điện chân không, chủ yếu là ngành chế tạo các loại đèn điện tử, người ta ứng dụng niken kỹ thuật hoặc các hợp kim niken hợp kim hoá thấp như HK 0,04, HK 0,2 v.v...Các hợp kim này đảm bảo chế độ làm việc ổn định của đèn.

Trong ngành kỹ thuật điện thông thường, hợp kim niken được dùng để chế tạo cặp nhiệt, dây bù, các loại điện trở, dây nung v.v...

5.2.1.1. Hợp kim làm cặp nhiệt

Các hợp kim làm cặp nhiệt phải thoả mãn những yêu cầu về đặc tính kỹ thuật của cặp nhiệt.

Bảng 5.2. Thành phần hoá học một số hợp kim làm cặp nhiệt

Tên hợp kim	Thành phần, %						
	Fe	Si	Mn	Cu	Cr	Al	Ni +Co
Copen MHMц 43 - 0.5			0,5	còn lại			43
Constantan MHM 40 -1,5			1,5	còn lại			40
Cromen 1 HX 9.5					9-10		còn lại
Cromen 2 HX9					8,5-9,5		còn lại
Alumen HMц AK 2 - 21		0,85-2	1,8-2,2			20-23	75-78
X15H60	còn lại				15-18		55-61

Thứ nhất, hợp kim loại này phải có khả năng tạo ra sức nhiệt điện động lớn khi ghép đôi với các kim loại khác.

Thứ hai, hợp kim cặp nhiệt phải có khả năng ổn định nóng cao, chống oxy hoá và ăn mòn ở nhiệt độ làm việc.

Các hợp kim làm cặp nhiệt thông dụng là: constantan, copen, alumen, cromen, nicrom và niken công nghiệp.

Trong bảng 5.2 trình bày thành phần, ký hiệu một số hợp kim niken làm cặp nhiệt.

- *Cromen*

Cromen là hợp kim của niken và crom, với hàm lượng khoảng 9%Cr. Cromen 1 và 2 đều có tổ chức một pha dung dịch rắn.

Crom tan trong α có tác dụng làm tăng điện trở, độ bền nóng và tính ổn định nóng.

Cromen được làm dây bù hoặc cực dương của cặp nhiệt.

- *Nicrom*

Nicrom khi ghép đôi với niken cho sức nhiệt điện động khá lớn, (hình 5.4).

Cặp nhiệt nicrom - niken trong điều kiện không bảo vệ, có thể làm việc tới 900^0C.

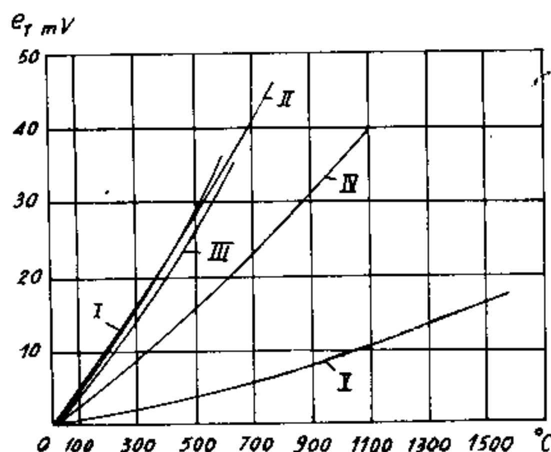
Ghép nicrom với constantan ta được cặp nhiệt có sức nhiệt điện động lớn tới 43mV ở 900^0C.

- *Constantan*

Constantan là hợp kim 3 nguyên tố Ni - Cu - Mn có tổ chức một pha. Sức nhiệt điện động tạo ra giữa constantan với Cu, Ag hoặc Fe khá lớn, (hình 5.4).

Constantan có khả năng chống ăn mòn và tính ổn định nóng khá tốt. Cơ tính của hợp kim này tương đối cao, sự kết hợp giữa độ bền và độ dẻo hợp lý.

Các cặp nhiệt constantan có thể sử dụng tới 600^0C mà không cần phương tiện bảo vệ.



Hình 5.4. Sức nhiệt điện động của các cặp nhiệt khác nhau (nhiệt độ mối hàn nguội 0 °C): I. Cu - constantan; II. Fe- constantan;III. Ag - constantan; IV. Ni - nicrom; V. Pt - PtRd .

- *Copen*

Khi ghép đôi copen với Cu, Fe và cromen ta được cặp nhiệt có sức điện động tương đối lớn.

Ngoài ứng dụng làm cực âm cặp nhiệt, copen có thể được dùng làm dây bù.

Trong điều kiện không có bảo vệ, copen có thể làm việc tới 600°C.

- *Alumen*

Alumen là hợp kim của niken với Al, Mn và Si. Với hàm lượng nhỏ, các nguyên tố Mn, Si, Al hoàn toàn hoà tan trong dung dịch rắn α. Khi ghép đôi alumen với cromen ta được cặp nhiệt cromen - alumen. Cặp nhiệt này có sức nhiệt điện động ở 1000°C lớn gấp hai lần so với cặp nhiệt Pt - PtRd.

Ngoài ứng dụng làm cực âm trong cặp nhiệt, alumen còn được dùng làm dây bù.

Cromen - alumen là một trong những cặp nhiệt thông dụng nhất. Cặp nhiệt này được dùng để đo nhiệt độ trong vùng 300 ÷ 1000^{0}C. Khi cần có thể đo đến 1300^{0}C trong khoảng thời gian ngắn.

5.2.1.2. Hợp kim làm dây điện trở và dây nung

Những hợp kim nhóm này yêu cầu trước hết phải có điện trở lớn, hệ số nhiệt điện trở nhỏ.

Ngoài ra do làm việc ở nhiệt độ cao chúng còn cần phải bền nóng và ổn định nóng.

Để thoả mãn các yêu cầu ấy, người ta thường hợp kim hoá vào niken các nguyên tố Cr, Cu, Mn, Si..v.v..

Crom vừa nâng cao điện trở, vừa có tác dụng nâng cao độ bền nóng. Đồng làm tăng điện trở của niken khá mạnh. Điện trở lớn nhất đạt được ứng với hàm lượng đồng khoảng 50%.

Mangan, silic vừa có tác dụng nâng cao điện trở, vừa có tác dụng nâng cao độ bền nóng.

Để đảm bảo điện trở lớn và độ bền nóng cao, các hợp kim nhóm này cần có tổ chức một pha.

Những hợp kim dùng làm biến trở, cầu đo điện trở, điện trở mẫu v.v.. thông dụng là constantan và nicrom.

Đặc điểm nổi bật của constantan là hệ số nhiệt điện trở nhỏ. Trong khoảng nhiệt độ từ 0 ÷ 200^{0}C, giá trị hệ số nhiệt điện trở của constantan chỉ bằng 2.10^{-5}.

Điện trở suất của constantan khá lớn: $\rho = 0,48\ \Omega.mm^2/m$.

Do các đặc điểm này, ở vùng nhiệt độ thấp $t < 200^0C$, constantan dùng làm cầu đo điện trở, điện trở mẫu v.v... với độ chính xác cao.

Ở vùng nhiệt độ cao, ứng dụng của constantan không phù hợp, vì tính ổn định của nó thấp, đồng thời hệ số nhiệt điện trở khá lớn.

Lúc này, thay cho constantan, người ta dùng hợp kim nicrom.

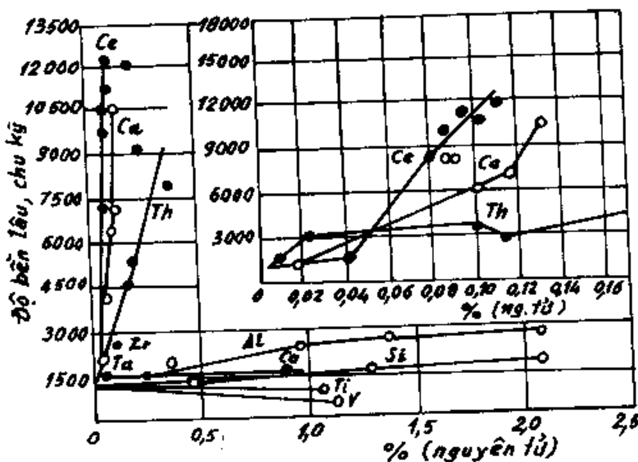
Nicrom là hợp kim có tổ chức một pha, độ dẻo cao và độ ổn định nóng tới 1000°C.

Ví dụ: nicrom X20H80 có $\rho = 1,15\ \Omega.mm^2/m$, hệ số nhiệt điện trở trong khoảng 200 ÷ 1000°C khá nhỏ bằng 5.10^{-5}.

Các hợp kim làm dây nung, ngoài yêu cầu có điện trở lớn, còn cần phải có tính ổn định nóng cao.

Để làm dây nung, người ta thường dùng nicrom hoặc pheronicrom.

Tuổi thọ của dây nung phụ thuộc vào điều kiện làm việc, chẳng hạn môi trường khí nung, vật liệu lót lò tiếp xúc với dây v.v..

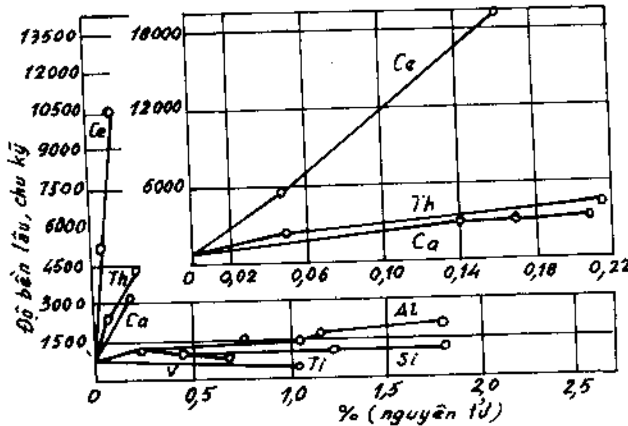


Hình 5.5. Ảnh hưởng của chất bỏ thêm đến độ bền lâu của hợp kim nicrom X20H80 ở 1050°C.

Trong không khí, nicrom có thể làm việc đến nhiệt độ khoảng 1000 ÷ 1200°C, còn pheronicrom X15H60 có thể làm việc tới 800 ÷ 1000°C.

Khi môi trường là oxyt cacbon, khí CO_2 hoặc cacbua hydro, nhiệt độ làm việc của nicrom sẽ giảm xuống (khoảng 800 ÷ 1000°C), của pheronicrom chỉ còn ở t < 900°C.

Để tăng tuổi thọ các dây nung từ nicrom, pheronicrom, người ta thường hợp kim hoá thêm các nguyên tố: xeri (Ce), canxi (Ca) hoặc thori (Th), (hình 5.5 và 5.6).



Hình 5.6. Ảnh hưởng của chất bỏ thêm đến độ bền lâu của hợp kim pheronicrom X15H60 ở 1050^0C.

5.2.2. Hợp kim có tính chất hoá lý đặc biệt

Các ngành chế tạo máy móc và dụng cụ hiện đại đòi hỏi ngày càng nhiều các vật liệu mới có tính chất hoá lý đặc biệt.

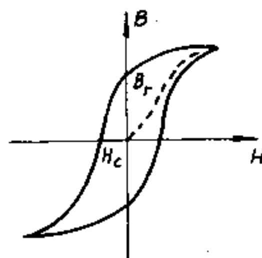
Ví dụ để chế tạo nam châm điện hoặc các biến thế, cần có vật liệu dẫn từ với độ thẩm từ rất lớn và lực khử từ rất nhỏ.

Để làm thiết bị máy móc hoá chất, cần các hợp kim có khả năng chống ăn mòn cao v.v...

5.2.2.1. Hợp kim từ cứng và từ mềm

Để phân loại các vật liệu từ, thường căn cứ vào các chỉ tiêu sau: độ cảm ứng từ dư Br, lực khử từ Hc và độ thẩm từ μ = B/H

Đặc điểm của vật liệu từ cứng là các giá trị lực khử từ Hc và độ cảm ứng từ dư Br khá lớn. Diện tích vòng từ trễ đặc trưng cho vật liệu từ cứng cũng rất lớn, (hình 5.7).



Hình 5.7. Đường cong từ hoá củavật liệu từ (sơ đồ).

Vật liệu từ mềm trái lại, phải có lực khử từ Hc nhỏ và độ thẩm từ, μ = B/H lớn. Thoả mãn điều kiện này, mất mát năng lượng khi dẫn từ sẽ nhỏ.

Các vật liệu từ cứng chủ yếu dùng làm nam châm vĩnh cữu, màng từ v.v...

Thành phần các hợp kim này thường gồm: Ni, Al, Fe hoặc Ni, Co, Al, Fe.

Trong bảng 5.3 trình bày thành phần, tính chất một số hợp kim từ cứng.

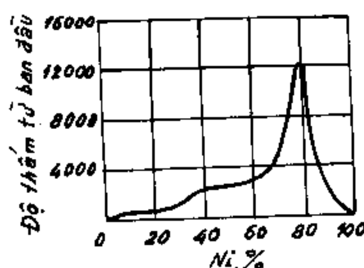
Nhiệt luyện hợp kim từ cứng bao gồm tôi và ram hoặc thường hoá. Trong quá trình gia công nhiệt luyện, hình thành các pha liên kim loại Ni_3Al, FeAl v.v.. phân tán. Các pha này một mặt nâng cao cơ tính, mặt khác góp phần làm tăng lực khử từ Hc.

Hợp kim từ mềm dùng làm vật dẫn từ, như lõi và ngàm nam châm điện, lõi biến thế v.v..

Thành phần hợp kim từ mềm gồm chủ yếu hai nguyên tố Ni và Fe.

Trên đồ thị hình 5.8 chỉ ra rằng, ứng với hàm lượng khoảng 80% Ni, độ từ thẩm của các hợp kim Ni - Fe tăng lên đột ngột, đạt giá trị cực đại rất lớn μ = 1200 gauss/oersted.

Để nâng cao độ từ thẩm, người ta thường hợp kim hoá thêm Mo với hàm lượng khoảng 3%.



Hình 5.8. Sự thay đổi độ thẩm từ của hợp kim Ni – Fe.

Hợp kim từ mềm thường được gia công nhiệt luyện theo chế độ đặc biệt. Nhiệt độ ủ các hợp kim này được chọn ở khoảng 1000 ÷ 1100°C, môi trường ủ là khí hyđro, trong từ trường để nâng cao độ thẩm từ.

5.2.2.2. Hợp kim có tính dãn nở đặc biệt

Trên cơ sở Ni - Fe, người ta chế tạo các hợp kim có tính dãn nở nhiệt đặc biệt.

Từ giản đồ hình 5.5 thấy rằng, trong khoảng nhiệt độ 0 ÷ 100°C hợp kim Ni - Fe với 35 ÷ 37%Ni có hệ số dãn nở nhiệt rất nhỏ, xấp xỉ bằng không. Thay đổi hàm lượng Ni sẽ làm thay đổi hệ số dãn nở nhiệt α_t.

Các hợp kim điển hình của nhóm này là invar, elinvar, platinit, và kovar.

- *Invar*

Thành phần của invar gồm 33 ÷ 37% Ni, 0,3% C, còn lại là Fe. Invar hầu như không dãn nở khi thay đổi nhiệt độ trong khoảng từ 0 ÷ 100^{0}C. Người ta sử dụng invar để chế tạo các chi tiết cần duy trì kích thước không đổi khi làm việc trong môi trường thay đổi nhiệt độ.

- *Elinvar*

Thành phần hóa học của elinvar gồm: 35 ÷ 37% Ni, 8 ÷ 12% Cr, 0,3 ÷ 0,15% C, còn lại là Fe.

Hợp kim này khi thay đổi nhiệt độ vừa không dãn nở, vừa giữ được tính đàn hồi ổn định.

Người ta sử dụng elinvar để chế tạo con lắc hoặc dây cót đồng hồ chính xác, các loại âm thoa trong kỹ thuật âm thanh v.v...

- *Platinit*

Platinit là hợp kim có hệ số dãn nở nhiệt xấp xỉ Pt và thuỷ tinh. Thành phần hoá học của platinit gồm: 42 ÷ 48% Ni, 0,3%C, còn lại là sắt.

Platinit dùng để thay thế platin trong các kết cấu, ở đấy cần phải ghép kim loại với thuỷ tinh và trong quá trình làm việc nhiệt độ biến đổi.

- *Kovar*

Kovar là hợp kim có thành phần gồm 20 ÷ 40% Co, 20 ÷ 30% Ni, còn lại là Fe.

Các hợp kim kovar cũng có hệ số dãn nở nhiệt nhỏ xấp xỉ không, thậm chí có thể có giá trị âm.

5.2.2.3. Hợp kim ổn định chống ăn mòn

Các hợp kim trên cơ sở hệ Ni - Cu, Ni - Mo - Fe là các hợp kim có tính ổn định chống ăn mòn rất cao.

Để tăng khả năng ổn định chống ăn mòn của các hợp kim này, người ta có thể đưa thêm Al, Si, Mn và một số nguyên tố khác nữa.

Thành phần, ký hiệu của một số hợp kim chống ăn mòn trên cơ sở niken, trình bày trong bảng 5.4.

Các hợp kim ổn định chống ăn mòn trên cơ sở Ni là vật liệu kết cấu cơ bản dùng trong công nghiệp chế tạo máy móc hoá chất.

Từ các hợp kim này, người chế tạo các thiết bị gia công chế biến dầu mỏ, các loại bơm thải nước quặng, các thùng chứa đựng axit và dung dịch hoá chất v.v...

5.2.3. Hợp kim niken bền nóng và ổn định nóng

Các hợp kim bền nóng và ổn định nóng được sử dụng ở nhiệt độ cao. Yêu cầu đối với các hợp kim này là khả năng chống oxy hoá tốt, độ bền lâu và giới hạn dão lớn.

5.2.3.1. Hợp kim niken bền nóng

Nguyên tắc hợp kim hoá các hợp kim bền nóng.

Biết rằng các nguyên tắc chủ yếu nâng cao độ bền và bền nóng của hợp kim gồm:

1- Biến cứng kim loại.

2- Hoá bền dung dịch rắn bằng nguyên tố hợp kim.

3- Tạo ra hỗn hợp các pha nhỏ mịn, phân tán hoặc là trạng thái tương ứng với thời kỳ chuẩn bị tạo ra hỗn hợp này.

4- Đưa vào hợp kim lỏng các cấu tử tạo ra các pha cứng. Các phần tử của pha mới này phân bố theo biên giới hạt sơ cấp (tạo ra khi kết tinh từ pha lỏng) hoặc ở vùng giữa các nhánh cây.

Hợp kim hoá hợp lý để nâng cao nhiệt độ kết tinh lại, nâng cao độ ổn định của tổ chức ở nhiệt độ cao là nguyên tắc chung tạo ra hợp kim bền nóng.

Bằng cách hợp kim hoá bền dung dịch rắn, có thể nâng nhiệt độ bắt đầu kết tinh lại của hợp kim tới $0,6T_{chảy}$ của kim loại nền. Ví dụ, nhiệt độ bắt đầu kết tinh lại của niken được nâng lên rất mạnh nhờ hợp kim hoá Cr, Mo, W, Ti, Co.

Các hợp kim niken hoá già tiết pha ổn định, phân tán sẽ có thể đạt hiệu quả nâng cao nhiệt độ kết tinh lại cao hơn nữa, tới $0,7T_{chảy}$.

Để duy trì hiệu ứng hoá bền ở nhiệt độ cao khi hợp kim hoá, yếu tố quan trọng cần quan tâm là phải giảm hệ số khuếch tán của các cấu tử trong hợp kim xuống mức càng thấp càng tốt. Do vậy, ở nhiệt độ cao hơn $0{,}6T_{chảy}$, các nguyên tố nâng cao nhiệt độ bắt đầu nóng chảy của hệ, sẽ nâng cao độ bền nóng của hợp kim; ngược lại, các nguyên tố làm giảm nhiệt độ nóng chảy sẽ hạ thấp độ bền nóng của hợp kim xuống.

Có thể đạt hiệu quả cao nhất khi sử dụng nguyên tắc hợp kim hoá phức hợp tức là đồng thời sử dụng nhiều nguyên tố hợp kim. Theo mức độ phức tạp hoá thành phần dung dịch rắn, độ bền nóng sẽ tăng lên.

Tương tự như vậy, các hợp kim bền nóng hoá già tiết pha sẽ có thể đạt các chỉ tiêu bền nóng cao nhất trong trường hợp khi nền của chúng là dung dịch rắn được hợp kim hoá hợp lý bằng đồng thời nhiều nguyên tố hợp kim.

Hiện nay, để lựa chọn thành phần hợp lý của các hợp kim Ni bền nóng, người ta sử dụng lý thuyết điện tử hợp kim hoá.

Lý thuyết này dựa trên cơ sở cho rằng sự giảm đột ngột các đặc tính bền lâu cũng như độ dẻo của hợp kim niken bền nóng liên quan với quá trình tiết pha σ.

Điểm mấu chốt của lý thuyết này là vai trò của lỗ hổng điện tử hoặc là các trạng thái điện tử không được điền đầy trong nguyên tử.

Xuất phát từ các giả thiết của Pauling về liên kết cộng hưởng ứng dụng vào kim loại chuyển tiếp, kết hợp với phân tích các số liệu thực nghiệm, đã chỉ ra rằng pha σ sẽ được tạo thành nếu thoả mãn các điều kiện sau:

$N_v \geq (2{,}45 \div 2{,}5)$ lỗ hổng điện tử / nguyên tử (5.1)

N_v là hàm lượng lỗ hổng điện tử trong pha nền của hợp kim. Một cách tổng quát, đại lượng này được xác định theo công thức:

$$N_v = \sum_{i=1}^{n} m_i (N_v)_i \tag{5.2}$$

trong đó: m_i và $(N_v)_i$ là hàm lượng nguyên tử và hàm lượng lỗ hổng điện tử tương ứng với các cấu tử i;

n là số cấu tử trong pha nền.

Ví dụ, đối với hợp kim niken bền nóng, có thể sử dụng công thức tính hàm lượng lỗ hổng điện tử sau:

$$N_v = 4{,}66(Cr + Mo + W) + 3{,}66(Mn + Re) + 2{,}22(Fe) + + 1{,}71(Co) + 0{,}61(Ni) \quad (5.3)$$

Các ký hiệu nguyên tố đặt trong ngoặc đơn biểu thị hàm lượng nguyên tử của nguyên tố đó.

Để trợ giúp cho việc xác định hàm lượng lỗ hổng điện tử, người ta đã xây dựng các chương trình phần mềm. Chương trình FAKOPAM là phần mềm áp dụng công nghiệp đầu tiên ở Hoa Kỳ, trợ giúp xác định nhanh chóng và hiệu quả hàm lượng lỗ hổng điện tử.

Chương trình FAKOPAM hiện nay đã được ứng dụng phổ biến để thiết kế quy trình, cũng như thành lập các tiêu chuẩn cần thiết cho sản xuất, sử dụng và thuyết minh chứng chỉ của các hợp kim bền nóng.

Hợp kim bền nóng được xây dựng trên cơ sở hệ Ni - Cr - Fe. Các nguyên tố hợp kim phụ thêm gồm Ti, Al, Mo, W, C, B, Ba, Ca, Zr và Ce.

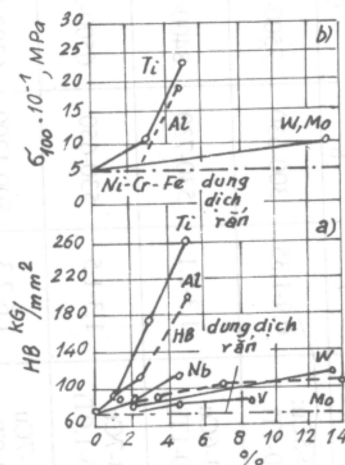
Ti, Al là các nguyên tố gây hoá bền theo cơ chế biến cứng phân tán mạnh nhất.

Các nguyên tố hợp kim kết hợp với niken và lẫn nhau tạo ra pha liên kim loại phân tán nhỏ mịn, chẳng hạn, $Ni_3(TiAl)$, Ni_3Ti, $TiAl_3$ hoặc cacbit và borit dạng TiC, Cr_7C_3, Cr_5B v.v... có tính ổn định nhiệt cao.

Các nguyên tố khó chảy W, Mo, Nb có tác dụng ngăn cản quá trình khuếch tán, nâng cao giới hạn bền.

B, Ca, Zr, Ce, gây hoá bền biên giới hạt và làm trung hoà ảnh hưởng xấu của các tạp chất hại như Bi, Pb, Sb, Sn, v.v...

Trên hình 5.9 chỉ rõ ảnh hưởng của một số nguyên tố hợp kim đến độ bền nóng của hệ Ni - Cr - Fe ở 800^0C.



Hình 5.9. Ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim khác nhau đến thời gian phá huỷ hợp kim 80%Ni + 20%Cr khi thử độ bền lâu ở 800°C, σ = 200MPa.

Hợp kim niken bền nóng biến dạng thông dụng gồm XH77TЮ, XH77TЮP, XH70BMTЮ, XH73MБTЮ, XH55BMTΦKЮ, XH62MBKЮ, v.v… và các hợp kim nimonic.

Trong bảng 5.5 trình bày thành phần, ký hiệu và tính chất một số hợp kim niken biến dạng bền nóng.

Các hợp kim niken biến dạng bền nóng được sản xuất dưới dạng thỏi, ống, tấm, dây dẫn và các bán thành phẩm hình dạng, kích thước khác nhau. Từ những hợp kim này, người ta chế tạo các chi tiết của động cơ tuốc bin khí, các thiết bị chịu lực làm việc ở nhiệt độ cao.

Bên cạnh các hợp kim niken biến dạng bền nóng, còn các hợp kim niken đúc bền nóng, (bảng 5.6).

Về thành phần, các hợp kim niken đúc bền nóng thường chứa lượng hợp kim (Cr, Mn, W) cao hơn. Trong một số hợp kim đúc này, hàm lượng C được tăng đến giá trị khá lớn.

Các pha hoá bền, tuỳ thuộc vào tỷ lệ các nguyên tố trong hợp kim có thể là cacbit dạng $M_{23}C_6$, M_7C_3 các pha liên kim loại $Ni_3(Al,Ti)$ hoặc pha laves AB_2 trong đó A là W, Mo, Nb, Ti còn B là Fe.

Bảng 5.3. Thành phần và tính chất một số hợp kim từ cứng

Hệ hợp kim	Tên thường dùng	Thành phần hợp kim, % (còn lại là Fe)				Từ tính		
		Ni	Co	Al	Nguyên tố khác	$(B,H)_{max}$ 10^6gauss. oersted	Hc, oersted	Br, gauss
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ni-Al Fe đẳng hướng	Alni. Alri 120, Alnico, Iti. Nitrri ReDo 100	22-30		11-13	0-5Cu: 0-1Ti	0,9-1,35	300-630	7500-5500
Ni - Co -Al-Fe đẳng hướng	Alnico, Alnicoli, Alnico 160, Magloy 5, Nialoo 8, reco 34	17-24	10-17	9-13	3-6Cu 0-1Ti	1,3-2,1	530-730	8400-5000
Ni - Co -Al-Fe đẳng hướng	Alni 120, Doalni, nialoc I. IF, IR. Reco 120, 140	24-26	2-5	10-13	3-7Cu 0,6-1,0Ti	1,3-1,5	530-650	6500-5900
Ni - Co -Al-Fe đẳng hướng	Alnico 220, Reco 220, hynico	13-20	20-35	6-8	3-7Cu 4-9Ti	1,6-2,3	800-1200	6300-5500
Ni - Co -Al-Fe đẳng hướng	Alnico IV , Reco 160, 170	18-24	10-15	7.5-10	6-6.5Cu 1,9-5Ti	1.6-1,9	680-1000	660-5600

Bảng 5.3 *(tiếp theo)*

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ni - Co -Al-Fe đẳng hướng	Alnicomax II, III. IV. Alnoco V. VII Alnico, 400. 500. doalnimax doercimax magloy 1,2 maxalan Nialco 5,7,Ticonal, E, M, S, Ticonal 360, 400. 500. 600 và 700	12-20	20-25	7,5-9	2-4Cu 0-1Ti 0-2,5Nb	3,5-5,7	475-850	13200-9000
Ni - Co - Al - Fe dị hướng	Alnico 190. Ilialco v. tICONAL 190	19-24	12-17	9-12	2-4 Cu 0-1 Ti	1,8 - 2,5	730-850	
Ni - Co - Al - Fe dị hướng	Alnico 8, Alnico 350. EHC. Hycomax II. Magloy 8, Ticonal X 450, 1500 F. 1800	14-16	29-35	7-8	3-5 Cu 2-6 Ti 0-2 Nb	3 - 5,8	1200-1850	8200-7500
Ni - Co - Al - Fe dị hướng với tổ chức hình trụ hoặc nửa trụ kéo dài	alcomax III SC, Alnico 5-7: V; DG Columax. magloy 10,100, Ticonal; DG. GXI, 600. 800, Super Ugimax 600, 800	12-14	21-24	8	2-4 Cu 0-1,5 Ti 0-2,5 Nb	5,0 - 8,0	580-840	13700-2300
Ni - Co - Al - Fe dị hướng, lực khử từ lớn với tổ chức hình trụ hoặc nửa trụ kéo dài	Alnico 9, Columax. Hycomax II	14-16	29-35	7	3-5 Cu 2-6 Ti 0-2 Nb	6,0 10,0	1300-1600	11000-9000

Bảng5.4. Thành phần tính chất một số hợp kim niken chống ăn mòn

Tên hợp kim	Thành phần hoá học. %	Khối lượng riêng g/cm^3	Tỷ nhiệt. cal/g.độ	Độ dẫn nhiệt cal/cm.s.độ	α_t. 10^{-6} 1/độ	E. MPa	σ_b. MPa
1	2	3	4	5	6	7	8
Monen kim loại (НМЖМЦ. 28-2.5-1.5)	1.2-1.8 Mn. 0.2 Si. 2-3 Fe. 0.3C. 27-29Cu. còn lại Ni	8.84	0.127	0.062	14	175000	490-590
Monen K	1 Mn. 1Si. 2-4Al. 2Fe. 0.25C. 63-70 Ni. còn lại là Cu	8.47	0.127	0.045	14	-	910 - 1050
Nicorien	1Fe. 0.5Si. 14-17Cr. 0.11C còn lại Ni	8.51	0.109	0.036	11.5	-	560-700
HasteloyA (4601)	3Mn. 1Si. 20-30Mo. 18-20Fe. 0.12C còn lại Ni	8.8	0.094	0.04	11	190000	770-840
HasteloyB (461)	3Mn. 1Si. 1Cr. 26-30Mn. 4-7Fe. 0.3V. 0.12C còn lại Ni	9.24	0.091	0.027	10	215000	850-980
HasteloyC (375)	1Mn. 1Si. 15-17Cr. 16-17Mo. 4.5-7Fe. 3.7-5.2W 0.12C còn lại Ni	8.94	0.092	0.03	11.3	210000	850-900

Bảng 5.4 *(tiếp theo)*

1	2	3	4	5	6	7	8
Hasteloy D	0,8-1Mn, 8,5-10 Si, 1Cr, 1Fe, 3,6-6,5Cu, 0,12C còn lại Ni	7,8	0,109	0,05	11	203000	800
Hasteloy F	21-23Cr, 5,5-7,5Mo, 44-47Ni, 1,7-2,5Nb + Ta còn lại Fe	8,17	0,102	-	14,2	204000	720
Hasteloy W	1Mn, 1Si, 5,5Cr, 2,5Co, 2,5Mo, 5,5Fe, 0,6V còn lại Ni	9,03	-	-	11,3	-	870
Hasteloy X	22Cr, 9Mo, 20Fe, 45Ni	8,23	0,105	-	13,8	-	800
Niconen	0,5Mn, 0,5Si, 19,5-23,5Cr, 25-35Mo, 1,5-3Cu 38-46Ni, 0,6-1,2Ti, còn lại Fe	7,86	-	-	12,9	199000	640
Illium C	1Mn, 18-22Cr, 2Al, 6Mo, 6Fe, 3W, 6Co, còn lại Ni	8,56	0,105	0,029	12,9	171000	480

Bảng 5.5. Thành phần (%) một số hợp kim niken biến dạng bền nóng

Ký hiệu ГОСТ	C	Cr	Co	Ti	Al	W	Mo	Khác
XH77 TЮ	0,06	19 - 22	-	2,3 - 2,7	0,55 - 0,95	-	-	-
XH77 TЮP	0,07	19 - 22	-	2,4 - 2,8	0,60 - 1,0	-	-	-
XH77 BMTЮ	0,12	13 - 16	-	1,8 - 2,2	1,7 - 2,3	5 - 7	2 - 4	(0,1 - 0,5)V
XH70 BMФTЮ	0,12	13 - 16	-	1,7 - 2,2	2,4 - 2,9	5 - 7	2,5 - 4,0	(0,2 - 1)V
XH55 BMTФKЮ	0,12	9 - 12	12 - 16	1,4 - 2,0	3,6 - 4,5	4,5 - 6,5	4 - 6	(0,2 - 0,8)V
XH73 MБTЮ	0,08	13 - 16	-	2,35 - 2,75	1,3 - 1,7	-	2,8 - 3,2	(1,8 - 2,2)V
XH62 MBKЮ	0,10	5,5 - 10,5	4 - 6	-	4,2 - 4,9	4,3 - 6,0	9 - 11,5	-
XH75 BMO	0,12	9 - 11	-	-	4 - 4,6	4,5 - 5,5	5,0 - 6,5	0,7V
XH56 BMKЮ	0,01	5,5 - 10,5	11 - 13	-	5,4 - 6,2	6,0 - 7,5	6,5 - 8	-
XH62 БMKTЮ	0,04 - 0,08	13 - 15	9 - 11	2,4 - 2,8	2,4 - 2,8	0,2	4,5 - 5,5	2,6Nb
XH60 BБMKTЮ	0,05 - 0,11	6 - 10	8 - 12	1 - 3	5 - 7	7 - 10	2,3 - 3,5	(1,5 - 3,5)Nb
XH65 BMTЮ	0,05	15 - 17	-	1,2 - 1,6	1,2 - 1,6	8 - 10	3,5 - 4,5	-

Bảng 5.6. Thành phần (%) một số hợp kim niken đúc bền nóng

Hợp kim	C	Cr	Al	Ti	W	Mo	Nb	Co	Ta	Khác
ЖС3	0.11-0.16	14-18	1.6-2.2	1.6-2.3	4.5-6.5	3-4.5	-	-	-	-
ЖС6	0.11-0.18	11.5-13.5	4.7-5.2	2.2-2.8	6-8	4-5.5	-	-	-	0.02B
ЖС6К	0.11-0.20	10.5-12.5	5-6	2.5-3.0	4.5-5.5	3.5-4.5	-	4-5	-	0.02B
ВЖЛ12У	0.14-0.22	8.5-10.5	4.2-4.7	5.0-5.7	1.0-1.8	2.7-3.4	-	12-15	-	(0.5-1.0)V 0.01B
ЖС6-30	0.11-0.20	5-9	4.8-5.8	1.4-2.3	10.5-12.5	0.7	0.9	8.5	0.3-1.2	-
ЖС36	0.02	3-5	5.5-6.5	0.5-1.5	11-13	1	1	5.5	-	2
ВКНА-1В	0.02-0.06	5-6	8-9	1-2	2-4	3	-	-	0.4-0.6	-
ВКНА-4У	0.02	4.5-5.5	8-9	0.6-1.2	1.8-2.5	5	-	4	-	-

Độ bền nóng của hợp kim niken đúc phụ thuộc khá mạnh vào tổ chức của chúng.

Tổ chức gồm các hạt to và pha hoá bền tồn tại ở dạng mạng theo tinh thể nhánh cây sẽ kém bền và giòn.

Khi tăng tốc độ kết tinh sẽ nhận được tổ chức gồm các hạt có kích thước nhánh cây mỏng bị các phần tử phân tán ổn định vây bọc. Tổ chức này sẽ có độ bền và độ bền nóng cao.

Bỏ thêm một lượng nhỏ B, Zr, Cr... có tác dụng rất tốt đến sự tạo thành tổ chức hợp lý sau đúc, nâng cao các chỉ tiêu bền nóng.

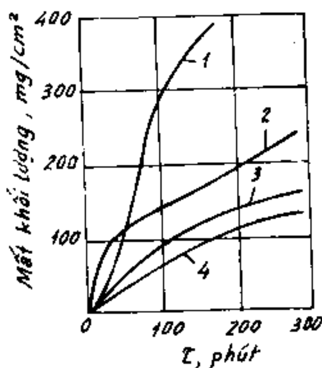
5.2.3.2. Hợp kim niken ổn định nóng

Hợp kim niken ổn định nóng có tính ổn định chống ăn mòn tốt ở nhiệt độ cao.

Thành phần chủ yếu của các hợp kim này là Ni và Cr.

Ngoài ra, tuỳ thuộc điều kiện cụ thể, có thể đưa thêm Al, Ti, Mo, W, Ce, C... với hàm lượng nhỏ.

Tăng thành phần Cr có tác dụng nâng cao tính ổn định chống ăn mòn của hợp kim, (hình 5.10).



Hình 5.10. Tính ổn định của hợp kim Ni - Cr trong axit H_2SO_4 ở 900°C: 1. 80%Ni + 20%Cr; 2. 65%Ni + 35%Cr; 3. 50%Ni + 50%Cr; 4. 60%Ni + 60%Cr;

CHƯƠNG 6

CÁC KIM LOẠI CHÌ, THIẾC, KẼM VÀ HỢP KIM CỦA CHÚNG

Chì, thiếc, kẽm là các kim loại có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp, độ cứng nhỏ, khả năng ổn định chống ăn mòn khá cao.

Vai trò của Sn, Zn, Pb và hợp kim của chúng rất quang trọng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật mới.

6.1. TỔ CHỨC, TÍNH CHẤT CỦA THIẾC (Sn) VÀ CHÌ (Pb)

6.1.1. Thiếc (Sn)

Thiếc là kim loại có số thứ tự nguyên tố bằng 50 thuộc nhóm IV của bảng tuần hoàn Mendeleev. Cấu hình điện tử của Sn có dạng: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$.

Một số tính chất vật lý quan trọng của Sn như sau:

Nguyên tử lượng	118,69
Mạng tinh thể	chính phương và kim cương
Khối lượng riêng, g/cm^3	7,3
Nhiệt độ chảy, ^0C	232
Nhiệt độ sôi, ^0C	*2270*
Nhiệt ẩn nóng chảy, cal/g	14,5
Nhiệt ẩn bay hơi, cal/g	537
Tỷ nhiệt ở 20^0C, cal/g độ	0,0542
Độ dẫn nhiệt, cal/cm.s.độ	0,1528

Hệ số dãn nở nhiệt $\alpha.10^{6}$ 1/độ , ở 20-160°C 20

Điện trở suất ở 20°C $\mu\Omega$.cm 11,5

Thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt

barn/ng.tử 0,625

Khi thay đổi nhiệt độ, thiếc bị chuyển biến thù hình theo phản ứng:



$$Sn_{\alpha} \rightleftharpoons Sn_{\beta} \quad (6.1)$$

Sn_{β} tồn tại ở nhiệt độ t > 18°C, có mạng chính phương a = 0,58194nm; c = 0,31753nm.

Sn_{α} tồn tại ở nhiệt độ t < 18°C, có mạng kim cương. Hiệu ứng thay đổi thể tích khi chuyển biến thù hình theo phản ứng (6.1) rất lớn. Do vậy ứng suất phát sinh trong phản ứng cũng rất lớn. Chính dưới tác dụng của ứng suất này, thiếc chuyển từ dạng thỏi sang bột.

Tốc độ chuyển biến thù hình phụ thuộc vào độ quá nguội. Khi độ quá nguội nhỏ, quá trình chuyển biến thù hình xảy ra rất chậm. Nhưng với độ quá nguội lớn, $\Delta T = (40 \div 50^{0})$, tức là nhiệt độ được hạ xuống tới $-30 \div -40$°C, chuyển biến thù hình (6.1) xảy ra khá nhanh.

Hiện tượng chuyển từ Sn thỏi sang Sn bột gây nên nhiều tác hại trong kỹ thuật và thường gọi là "dịch thiếc".

Nhiệt độ và tốc độ chuyển biến thù hình của thiếc còn phụ thuộc khá mạnh vào tạp chất.

Với một lượng rất nhỏ Pb, Sb lẫn vào, nhiệt độ chuyển biến thù hình (6.1) hạ xuống rất thấp và tốc độ xảy ra rất chậm.

Khi tổng hàm lượng tạp chất vượt quá 0,5%, dịch thiếc hầu như bị ngăn chặn hoàn toàn.

Thiếc có khả năng ổn định chống ăn mòn khá tốt. Nó hầu như trơ trong khí quyển ẩm, nước sôi và một số axit hữu cơ khác. Tuy vậy dưới tác dụng của một số các axit mạnh, thiếc sẽ bị ăn mòn.

Theo tiêu chuẩn nhà nước Liên bang Nga, thiếc được sản xuất thành một số loại, thành phần, ký hiệu của chúng trình bày trong bảng 6.1.

Bảng 6.1. Thành phần một số loại thiếc kỹ thuật

Ký hiệu	Thiếc, % không lớn hơn	Tạp chất % không lớn hơn								Công dụng
		As	Fe	Cu	Pb	Bi	Sb	S	Tổng cộng	
O_1	99,90	0,015	0,009	0,01	0,04	0,01	0,015	0,01	0,10	Mạ đồ hộp đựng thực phẩm
O_2	99,56	0,02	0,02	0,03	0,25	0,05	0,05	0,02	0,44	Chế tạo ổ trục và thuốc hàn
O_3	98,35	0,10	0,05	0,10	1,0	0,30	0,30	0,04	1,65	Chế tạo ổ trục và thuốc hàn
O_4	96,25	0,10	0,05	0,15	3,0	0,30	0,30	0,05	3,75	Tương tự O_3

Các tạp chất trừ Sb, hầu như không tan trong thiếc ở nhiệt độ thường. Do ảnh hưởng của tạp chất, tính chống ăn mòn của thiếc giảm và lĩnh vực ứng dụng của nó co hẹp lại. Chẳng hạn thiếc chứa nhiều chì và antimon (Sb) sẽ không được dùng để mạ đồ hộp và các phương tiện đựng thực phẩm khác.

Thỏi thiếc nhận được khi đúc thường gồm các hạt hình trụ thô to.

6.1.2. Chì (Pb)

Chì là kim loại có số thứ tự 82, thuộc nhóm IV bảng tuần hoàn Mendeleev. Cấu hình điện tử của chì có dạng: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$.

Dưới đây là một số tính chất vật lý cơ bản của chì:

Nguyên tử lượng 207,19

Mạng tinh thể lftm

Chu kỳ mạng, a,nm	0,49389
Khối lượng riêng, g/cm^3	11,34
Nhiệt độ chảy, ^0C	327
Nhiệt độ sôi, ^0C	1734
Nhiệt ẩn nóng chảy, cal/g	6,89
Nhiệt ẩn hoá hơi, cal/g	204,5
Tỷ nhiệt ở 20^0C, cal/g độ	0,031
Độ dẫn nhiệt, cal/cm.s.độ, ở 20^0C	0,0827
Điện trở suất ở 20^0C, $\mu\Omega$.cm	22
Thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt, barn/nguyên tử	0,17

Chì là kim loại mềm và rất dẻo. Nhiệt độ kết tinh lại của chì thấp hơn 20^0C, do vậy sau khi biến dạng dẻo chì không bị biến cứng ngay ở nhiệt độ thường.

Tính ổn định chống ăn mòn của chì tốt. Trong axit H_2SO_4 chì hoàn toàn ổn định vì màng oxyt tạo ra gây thụ động hoá và có tính bảo vệ tốt.

Cũng do đặc tính bảo vệ tốt của màng oxyt, chì hoàn toàn ổn định trong khí quyển ẩm. Axit HNO_3 gây ăn mòn chì khá mạnh.

Các loại chì kỹ thuật với thành phần tạp chất khác nhau theo tiêu chuẩn nhà nước Liên bang Nga được trình bày trong bảng 6.2.

6.2. HỢP KIM THIẾC VÀ CHÌ

Trên cơ sở chì và thiếc, người ta chế tạo ra rất nhiều hợp kim có công dụng khác nhau.

Các hợp kim thông dụng trên cơ sở chì và thiếc gồm:

- hợp kim làm ổ trục;
- hợp kim ứng dụng trong kỹ thuật in;
- hợp kim hàn;
- hợp kim làm bọc cáp điện.

Hai loại vật liệu đầu tiên sẽ khảo sát kỹ ở các mục 6.5 và 6.6 của chương này.

Bảng 6.2. Thành phần của một số loại chì kỹ thuật

Ký hiệu	Pb. % không nhỏ hơn	Tạp chất. % (không nhỏ hơn)												Ứng dụng
		Ag	Cu	As	Sb	Sn	Zn	Fe	Bi	Mg	Cs+ Mg+ Na	Ca + Na	Tổng cộng	
C0	99,992	0,03	0,05	0,05	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,004	0,001	-	0,002	0,008	Chế tạo acquy
C1	99,985	0,01	0,1	0,1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,006	-	0,003	-	0,015	Chế tạo acquy, lưới chì và các áo bảo vệ
C2	99,95	0,15	0,1	0,2	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,005	-	0,01	0,05	Các lớp lót chịu axit.
C3	99,9	0,15	0,2	0,5	0,005	0,005	0,005	0,005	0,06	0,01	-	0,03	0,01	Làm vỏ cáp
C3 CY	-	0,15	0,2	0,5	0,008	0,4	0,008	0,005	0,005	0,01	-	0,03	-	Làm vỏ cáp
C4	99,6	0,2	0,2	-	-	-	-	0,01	0,01	0,01	0,25	0,05	4	Mạ chì, xảm mối hàn đường ống dẫn nước.

Trong phần này chỉ trình bày một số tính chất của các hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp, hợp kim hàn và hợp kim làm bọc cáp điện.

6.2.1. Hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp

Trong bảng 6.3 trình bày thành phần và nhiệt độ nóng chảy của một số hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp.

Thành phần của các hợp kim dễ chảy nằm gần điểm cùng tinh trên giản đồ pha.

Nhiệt độ nóng chảy của cùng tinh nhiều pha (ba hay bốn pha) thường rất thấp.

Điều này thể hiện rõ trong các hợp kim cùng tinh 6,7,8,9 (bảng 6.3) với nhiệt độ nóng chảy chỉ dao động trong khoảng từ $40 \div 60^0C$

Bảng 6.3. Thành phần một số hợp kim dễ chảy

Thứ tự hợp kim	Thành phần, %					Nhiệt độ nóng chảy, ^0C
	Bi	Pb	Sn	Cd	Hg	
1	36	35	30	-	-	140
2	50	25	25	-	-	94
3	50	30	20	-	-	96
4	50	27	13	10	-	70
5	53	15	20	12	-	70
6	50	25	12,5	12,5	-	60,5
7	47	36	-	7	10	62
8	42	32	-	6	20	58
9	36	28	-	6	30	48

Hợp kim dễ chảy được ứng dụng trong kỹ thuật điện và trong y tế làm các miếng đệm hoặc các chi tiết cần nhiệt độ nóng chảy thấp.

6.2.2. Hợp kim hàn

Hợp kim hàn dùng để nối các bộ phận của các chi tiết hoặc các kết cấu lại với nhau. Các vật liệu hàn có nhiệt độ chảy thấp còn gọi là vật liệu hàn mềm

Yêu cầu trước hết đối với vật liệu hàn mềm là phải có nhiệt độ chảy tương đối thấp, tiếp theo là có khả năng dính kết tốt với các kim loại cần hàn.

Thành phần hoá học của các hợp kim hàn mềm bao gồm chì, thiếc và antimon.

Trong bảng 6.4 trình bày thành phần, ký hiệu và công dụng của một số hợp kim hàn thông dụng.

Bảng 6.4. Thành phần và công dụng của một số hợp kim hàn

Ký hiệu hợp kim	Thành phần, %			Nhiệt độ nóng chảy, °C	Ứng dụng
	Sn	Sb	Pb		
ПОС 90	80-90	0,2	còn lại	210	Hàn đồ dùng, các thiết bị y tế
ПОС 61	61-62	0,2	còn lại	190	Hàn đồ dùng, các thiết bị y tế
ПОС 40	39-40	1,5-2	còn lại	240	Hàn latông, sắt, dây đồng
ПОС 30	28-30	1,5-2	còn lại	260	Hàn đồng, sắt, các tấm tráng thiếc
ПОС 18	17-18	2-2,5	còn lại	270	Hàn chì, sắt, đồng, tôn, chi tiết máy kéo
ПОС 4-6	3-4	5-6	còn lại	280	Hàn sắt, latông

6.2.3. Hợp kim để bọc cáp điện

Các hợp kim làm vỏ bọc cáp dẫn điện cần có độ dẻo cao, khả năng chống ăn mòn tốt, nhiệt độ chảy vừa phải, không quá thấp.

Kim loại cơ sở để chế tạo các hợp kim bọc cáp dẫn điện là chì (Pb).

Nguyên tố hợp kim thông dụng trong các hợp kim này là Sn, Cu, Cd, Sb, Te, v.v.

Trong bảng 6.5. trình bày thành phần hoá học và tính chất của một số hợp kim làm bọc cáp dẫn điện

Hợp kim 1 và 3 được dùng làm vỏ bọc các cáp dẫn điện cao thế.

Hợp kim 2 và 4 dùng bọc cáp điện thoại thông thường và các đường dây vượt biển.

Hợp kim 5 dùng bọc cáp điện thoại thông thường.

Hợp kim 6 dùng bọc cáp đường dây vượt biển.

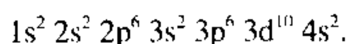
Bảng 6.5. Thành phần và tính chất một số hợp kim làm vỏ bọc cáp

Số TT	Thành phần, %						T chảy, °C	σ_b, MPa	Dão* $\alpha.10^{-4}$ %/h	σ_{-1} với 10^7 chu kỳ MPa	Số lần uốn ở 20°C	δ, %	HB, kG/mm²
	Sn	Sb	Cu	Te	Cd	Pb							
1	-	-	-	-	-	còn lại	52	15	0,1	0,42	42	52	4,4
2	0,5	-	-	-	-	-	49	19	1,8	0,66	23	49	5,7
3	-	-	0,6	-	-	-	67	14	0,03	0,43	50	67	4,6
4	-	-	-	0,06	-	-	48	18	0,03	0,51	49	48	5,8
5	2	-	-	-	-	-	56	21	1,00	0,69	20	56	6,1
6	-	0,5	-	-	0,25	-	41	21	1,20	0,66	20	41	6,1

* Xác định trong điều kiện tải trọng 0,1kG/mm² ở trạng thái ép.

6.3. TỔ CHỨC VÀ TÍNH CHẤT CỦA KẼM

Kẽm là kim loại với số thứ tự Z=30 thuộc nhóm II chu kỳ 4 bảng tuần hoàn Mendeleev. Cấu hình điện tử của Zn có dạng:



$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2.$$

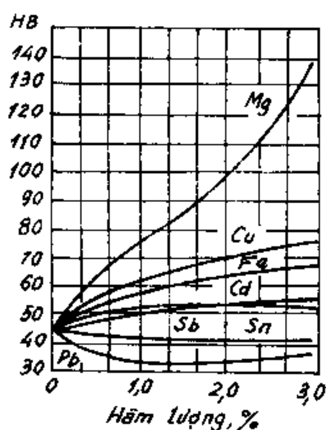
Một số tính chất quan trọng của kẽm được trình bày dưới đây:

Nguyên tử lượng	65,37
Mạng tinh thể	sfxc
Chu kỳ mạng, nm	
a	0,26589
c	0,49349
Khối lượng riêng, g/cm^3	7,14
Nhiệt độ nóng chảy, ^{0}C	419
Nhiệt ẩn nóng chảy, cal/g	24,09
Tỷ nhiệt ở 20^{0}C, cal/g độ	0,0892
Điện trở suất ở 20^{0}C, μΩm.cm	6

Kẽm có tính ổn định chống ăn mòn khá cao trong khí quyển. Do đặc tính này, nó được dùng để mạ, phủ và trang trí.

Kẽm thường được biến dạng nóng ở khoảng nhiệt độ từ 130 ÷170^{0}C.

Các tạp chất thường gặp trong kẽm là: Fe, Pb, Cd, Sn...

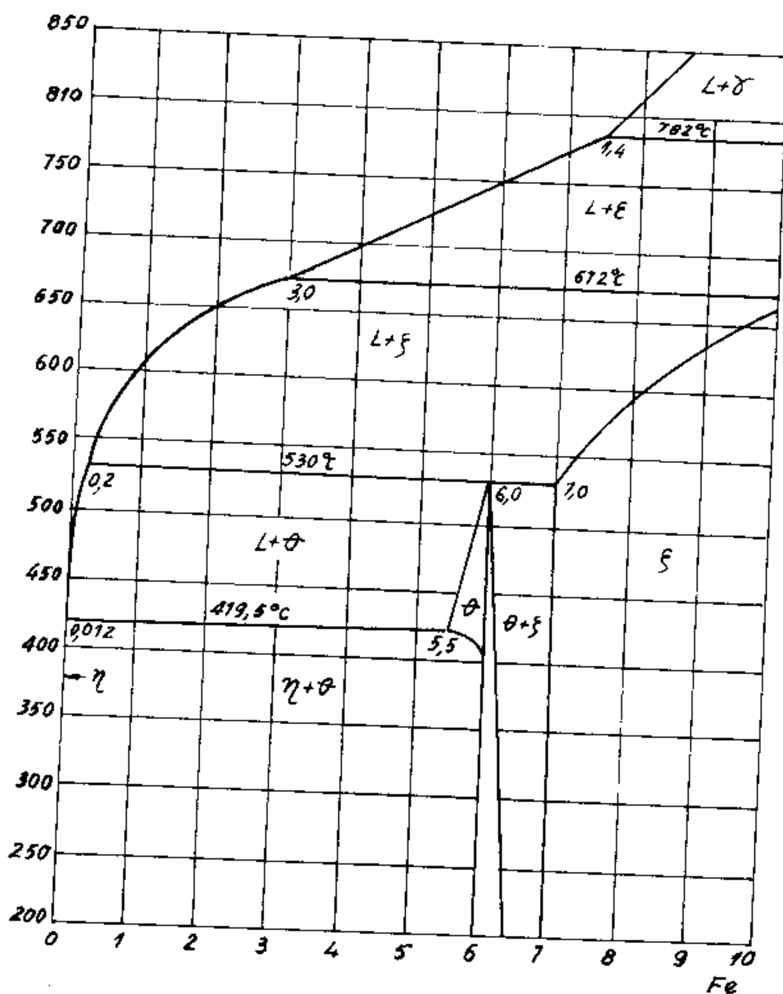


Hình 6.1. Ảnh hưởng của tạp chất đến độ cứng của kẽm.

Thiếc, chì làm giảm độ cứng của kẽm. Các tạp chất khác nâng cao độ cứng của kim loại này, (hình 6.1).

Trong số các tạp chất, sắt là nguyên tố có ảnh hưởng mạnh đến nhiệt độ kết tinh lại của kẽm. Với độ tinh khiết cao, nhiệt độ kết tinh lại của kẽm khá thấp, xấp xỉ nhiệt độ phòng.

Khi tạp chất sắt tăng thêm khoảng 0,1%, nhiệt độ kết tinh lại của kẽm sẽ nâng lên khoảng 70 ÷ 100°C.



Hình 6.2. Giản đồ pha Zn – Fe.

Sắt làm tăng độ cứng nhưng giảm độ bền của kẽm.

Trong giản đồ pha kẽm-sắt, (hình 6.2) thấy rằng cùng tinh (η + δ) tạo ra ở nồng độ 0,018%Fe.

Cùng tinh này cứng và rất giòn. Do vậy khi tăng hàm lượng sắt đến 0,2% thì khả năng biến dạng của kẽm giảm xuống rất nhỏ.

Chì, thiếc, cađimi tạo với kẽm cùng tinh dễ chảy. Do vậy các tạp chất này làm cho kẽm bở nóng. Nếu trong kẽm tồn tại đồng thời cả chì và thiếc thì xu hướng bở nóng thể hiện càng mạnh.

Bảng 6.6. Thành phần và ứng dụng của một số loại kẽm

Ký hiệu	Zn, %	Tạp chất, % không lớn hơn								Công dụng
		Pb	Fe	Cd	Cu	As	Sb	Sn	tổng cộng	
Ц В	99,99	0,005	0,03	0,002	0,001	-	-	-	0,01	Ứng dụng trong hàng không, kỹ thuật tự động và công nghiệp hoá học
Ц 0	99,96	0,015	0,01	0,01	0,001				0,04	Làm pin, ứng dụng trong hang không, kỹ thuật tự động, luyện các hợp kim kẽm biến dạng
Ц 1	99,94	0,024	0,015	0,014	0,002				0,06	Luyện các hợp kim biến dạng, chế tạo latông, làm pin, mạ kẽm và làm bột màu
Ц 2	99,9	0,05	0,04	0,02	0,002				0,1	Làm kẽm tấm, chế tạo latông và brông, để mạ kẽm và làm sơn
Ц 3	98,7	1,0	0,07	0,2	0,005	0,01	0,02	0,002	1,3	Chế tạo bản in, làm latông và mạ
Ц 4	97,5	2,0	0,15	0,2	0,005	0,01	0,02	0,05	2,5	Chế tạo hợp kim đúc, mạ

Nguyên nhân của điều này là do trong hệ thống ba cấu tử Zn - Pb - Sn có tạo cùng tinh ba pha (Zn + Sn + Pb) nóng chảy ở 150°C. Cùng tinh này

khi kết tinh phân bố theo biên giới hạt. Tại vùng nhiệt độ gia công nóng, cùng tinh bị chảy, liên kết giữa các hạt giảm đi rất mạnh, làm cho kẽm bị bở nóng.

Kẽm là nguyên tố có điện thế điện cực thấp. Các tạp chất có điện thế điện cực dương hơn như chì chẳng hạn làm tăng mạnh tốc độ ăn mòn kẽm.

Chính vì vậy các hợp kim làm bản kẽm trong kỹ thuật in thường được hợp kim thêm khoảng 1% chì.

Kẽm sạch có tính ổn định chống ăn mòn cao là nhờ lớp oxyt tạo ra trên bề mặt có tính bảo vệ tốt.

Thành phần của một số loại kẽm kỹ thuật sản xuất theo tiêu chuẩn nhà nước Liên bang Nga trình bày trong bảng 6.6.

Kẽm được ứng dụng như vật liệu kết cấu cả ở dạng nguyên chất cũng như dạng hợp kim.

6.4. HỢP KIM KẼM

Người ta chia các hợp kim kẽm thành các hợp kim gia công áp lực và các hợp kim đúc.

6.4.1. Hợp kim kẽm đúc

Các nguyên tố hợp kim chủ yếu để hợp kim hóa kẽm là Al và Cu. Ngoài ra để nâng cao chất lượng hợp kim có thể cho thêm một lượng nhỏ magie (Mg).

6.4.1.1. Hợp kim hai cấu tử Zn - Al

Giản đồ pha hai cấu tử Zn -Al được trình bày trên hình 6.3.

Dung dịch rắn β trên cơ sở kẽm hòa tan nhôm với lượng nhỏ. Ở 382^0C lượng nhôm hòa tan trong β khoảng 1,1%. Tại 382^0C ứng với hàm lượng 5%Al xảy ra phản ứng cùng tinh:



$$L \rightarrow (\beta + \alpha) \qquad (6.2)$$

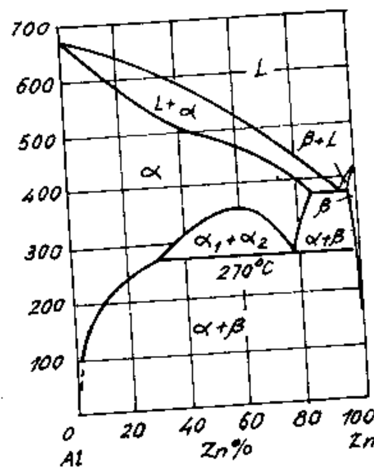
Pha α nhận được do phản ứng cùng tinh (6.2) có nồng độ 79%Zn. Làm nguội nhanh có thể giữ nồng độ quá bão hòa này trong α ở nhiệt độ thường. Tổ chức hợp kim kẽm với 4%Al, thể hiện trên ảnh 6.1.

Trường hợp nguội chậm sẽ xảy ra phản ứng cùng tích:



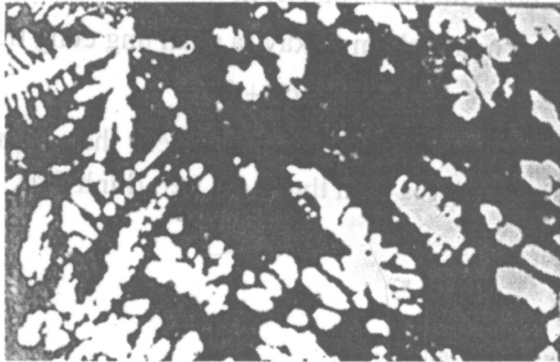
$$\alpha \rightarrow [\alpha_1 + \beta] \qquad (6.3)$$

α_1 có thành phần 27%Zn. Phản ứng (6.3) kèm theo hiệu ứng thay đổi độ cứng, điện trở và đặc biệt là kích thước chi tiết, (hình 6.4).

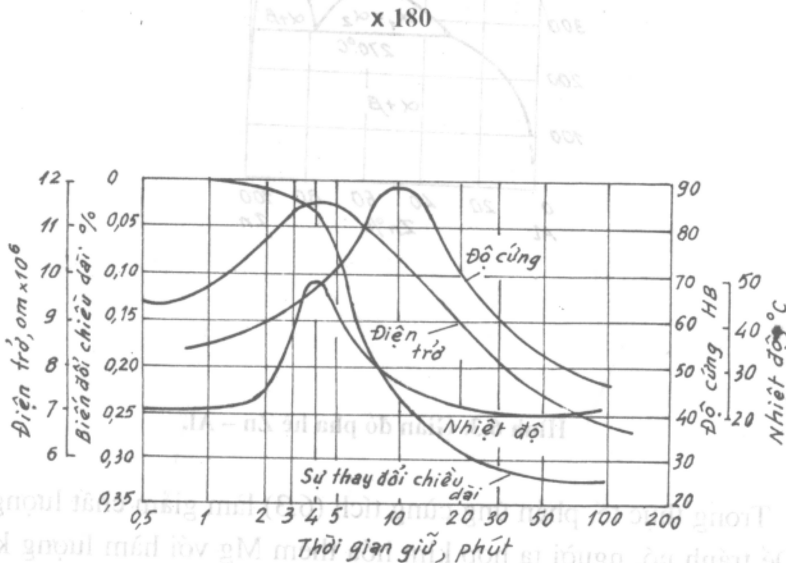


Hình 6.3. Giản đồ pha hệ Zn – Al.

Trong thực tế, phản ứng cùng tích (6.3) làm giảm chất lượng của hợp kim. Để tránh nó, người ta hợp kim hóa thêm Mg với hàm lượng không lớn hơn 0,1%. Lúc này quá trình hóa già bị ngăn cản, đồng thời độ bền của hợp kim được tăng lên.



Ảnh 6.1. Tổ chức tế vi của hợp kim kẽm với 4%Al. Nền tối là cùng tinh (α + β). Các hạt trắng là dung dịch rắn tiết ra trước. x 180



Hình 6.4. Sự thay đổi kích thước và một số tính chất của hợp kim Zn-Al khi hóa già tự nhiên.

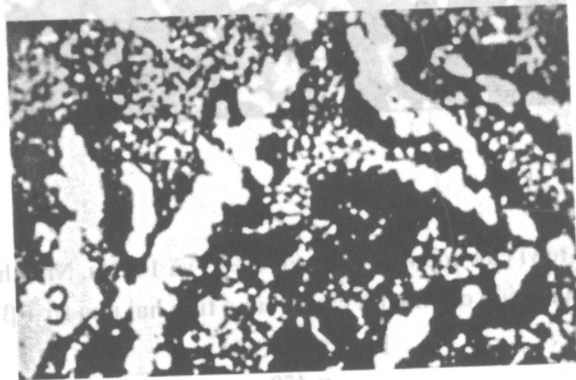
6.4.1.2. Hợp kim hai cấu tử Zn - Cu

Trên giản đồ pha hai cấu tử Zn - Cu hình 4.12 thấy rằng, Cu có thể hòa tan khoảng 2,7% trong dung dịch rắn nền Zn tại 424^{0}C.

Khi hạ nhiệt độ, độ hòa tan của đồng trong kẽm giảm dần. Ở nhiệt độ thường, dung dịch rắn η có thể hòa tan một lượng Cu nhỏ không đáng kể.

Pha ε là hợp chất điện tử, có độ cứng tương đối cao.

Hợp kim hai cấu tử Zn - Cu thông dụng chứa khoảng 4% Cu với tổ chức hai pha η + ε, (ảnh 6.2).



Ảnh 6.2. Tổ chức tế vi của hợp kim kẽm với 4% Cu. Các hạt sáng là pha ε, các hạt đen là pha η. Các chấm sáng nhỏ trên nền tối là pha ε tạo ra khi phân huỷ η. x180

Các hợp kim hệ này kém hệ Zn - Al về mặt cơ tính nhưng ưu điểm hơn về độ ổn định kích thước và tính chất theo thời gian.

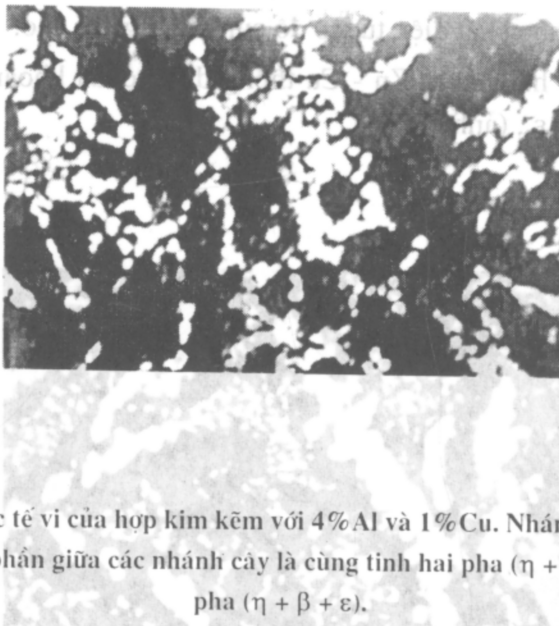
6.4.1.3. Hợp kim hệ Zn - Cu - Al

Trong hệ thống này, căn cứ vào tỷ lệ hàm lượng Cu/Al, các hợp kim được phân thành hai nhóm:

- Nhóm các hợp kim giàu nhôm ứng với tỷ lệ Cu/Al nhỏ.

Ở nhiệt độ thường, tổ chức của nhóm này gồm:

$$\eta + (\eta + \beta) + (\eta + \beta + \varepsilon), \text{ (ảnh 6.3)}$$



Ảnh 6.3. Tổ chức tế vi của hợp kim kẽm với 4%Al và 1%Cu. Nhánh cây màu tối là dung dịch rắn η, phần giữa các nhánh cây là cùng tinh hai pha (η + β) và cùng tinh ba pha (η + β + ε).
x 450

Tốc độ nguội khi kết tinh gây ảnh hưởng rất lớn tới mức độ bão hòa của pha η.

Khi đúc với tốc độ nguội chậm (trong khuôn nung nóng) pha η bị phân hóa, có màu xám đen do bị ăn mòn mạnh khi tẩm thực.

Nếu đúc làm nguội nhanh (trong khuôn kim loại), pha η sau tẩm thực vẫn giữ màu sáng. Điều này chứng tỏ rằng, pha η trong điều kiện kết tinh nhanh hầu như không bị phân hóa.

- Nhóm các hợp kim giàu Cu với tỷ lệ Cu/Al lớn.

Ở nhiệt độ thường, tổ chức của nhóm này gồm :

$$\varepsilon + (\varepsilon + \eta) + (\varepsilon + \eta + \beta), \text{ (ảnh 6.4)}$$

Ảnh 6.4. Tổ chức tế vi của hợp kim kẽm với 4%Al và 3%Cu. Các nhánh cây dài sáng là pha ε. Nền cơ bản là cùng tinh hai pha (ε + η) và cùng tinh ba pha (η + β + ε). x 150

Các hợp kim ba cấu tử hệ Zn - Cu - Al có xu hướng tự hóa già khi làm việc ở nhiệt độ thường. Tốc độ hóa già khác nhau phụ thuộc vào hàm lượng nguyên tố hợp kim. Ở một số hợp kim, do tốc độ hóa già rất nhỏ, chất lượng chi tiết hầu như không bị ảnh hưởng trong quá trình làm việc. Nhưng ở một số hợp kim khác, hiện tượng hóa già xảy ra với tốc độ lớn, có thể sẽ làm cong vênh chi tiết và gây phế phẩm.

Cũng giống như các hợp kim hệ Zn - Al, trong hợp kim ba cấu tử, để cản trở quá trình tự hóa già, người ta hợp kim hóa thêm Mg với hàm lượng khoảng 0,05%.

Trường hợp hàm lượng vượt quá 0,2%, Mg sẽ gây tác dụng xấu, thúc đẩy quá trình tự hóa già.

Các tạp chất Fe, Sn, Pb, Cd, v.v.làm giảm chất lượng của hợp kim Zn.

Thành phần và tính chất của một số hợp kim kẽm đúc ứng dụng trong kỹ thuật được trình bày ở bảng 6.7 và 6.8.

Bảng 6.7. Thành phần một số hợp kim Zn đúc

Hợp kim	Thành phần, %						
	Al	Cu	Mg	Pb	Fe	Sn	Zn
1	3,5-4,5	2,5-3,5	0,05-0,1	0,01	0,01	-	còn lại
2	3,5-4,3	0,5	0,06	-	-	-	còn lại
3	4	1	0,03	-	-	-	còn lại
4	0,25	4-5	-	-	-	-	còn lại

Bảng 6.8. Tính chất một số hợp kim Zn đúc

Hợp kim	Cơ tính			Khối lượng riêng, g/cm³	Điểm tới hạn trên	Ứng dụng
	σ_b, MPa	δ, %	HB, kG/mm²			
1	350	2-5	100	6,75	400	đúc dưới áp lực
2	270	3	80	6,75	390	"
3	300	2-6	90	6,63	389	"
4	200	5	5	-	-	"

6.4.2. Hợp kim kẽm biến dạng

Thành phần và tính chất một số hợp kim Zn biến dạng cho trong bảng 6.9.

Tổ chức của các hợp kim kẽm biến dạng ở nhiệt độ thường giống như các hợp kim kẽm đúc đã được trình bày ở phần trên.

Điều đặc biệt cần chú ý là, ở một số hợp kim kẽm biến dạng, hàm lượng nhôm được tăng lên khá lớn (tới 15%). Tổ chức các hợp kim này ở nhiệt độ thường gồm:

$$\beta + (\beta + \varepsilon) + (\beta + \varepsilon + \eta).$$

Bảng 6.9. Thành phần, tính chất một số hợp kim kẽm biến dạng

Ký hiệu hợp kim	Thành phần, %				Điểm giới hạn trên, °C	K.L riêng, g/cm³	Độ dẫn nhiệt, cal/cm.s.độ	Hệ số dãn nở nhiệt α.10⁻⁶, 1/độ	σ_b, MPa	δ, %	Ψ, %	a_K, kGm/cm²	HB, kG/mm²	Ứng dụng
	Al	Cu	Mg	Zn										
ЦАМ0,2-4	0,2	4	-	còn lại	470	7,25	-	30	30	25-30	60-70	1,5	85	ép, cán, chuốt
ЦАМ 2-5	2	5	-	-	450	7,05	-	-	40	9-11	-	-	100	Ép
ЦАМ 4-1	4	1	0,03	-	390	6,68	-	27,4	38	8-10	52	0	90	Ép
ЦАМ 10-2	10	2	0,03	-	419	6,21	0,24	27-30	40	15-20	45-60	2,0	100	Ép
ЦАМ 10-5	10	5	0,03	-	395	6,3	0,24	27	40	12-18	-	1,0	100	Ép
ЦА 15	15	-	0,05	-	433	5,75	0,25	-	46	5-8	-	2,2	110	Ép
ЦМ 1	-	1	-	-	422	7,18	-	34,8	30	20	-	-	50	Ép

Sau gia công biến dạng, cơ tính của chúng đạt gần xấp xỉ cơ tính của latông.

Nói chung, tạp chất trong hợp kim kẽm biến dạng nhỏ hơn trong hợp kim đúc.

6.4.3. Hợp kim kẽm hàn

Hợp kim kẽm hàn dùng để hàn hợp kim nhôm, magie và các hợp kim kẽm khác.

Trong thành phần hợp kim kẽm hàn, ngoài Zn còn có Cd

Cadimi tạo với kẽm cùng tinh có nhiệt độ chảy thấp, khoảng 266^{0}C, cơ tính đạt: σ_b = 100 MPa; δ = 5%.

6.5. CÁC HỢP KIM CHỐNG MA SÁT TRÊN CƠ SỞ CHÌ, THIẾC VÀ KẼM

Các hợp kim chống ma sát trên cơ sở Pb, Sn và Zn chủ yếu được dùng để chế tạo các ổ trục.

6.5.1. Những yêu cầu đối với vật liệu làm ổ trục

Ổ trục là chi tiết máy làm việc trong điều kiện rất nặng. Trước hết đó là chi tiết truyền tải trọng. Tải trọng tác dụng lên ổ trục có thể là tải trọng va đập hoặc đổi dấu. Khi tải trọng lớn, tốc độ quay nhanh, nhiệt độ giữa ổ và ngõng trục bị nâng cao. Dầu bôi trơn khi này cũng bị ảnh hưởng, nóng lên. Trong dầu thường chứa các tạp chất gây ăn mòn. Do bị nung nóng và có ứng suất tác dụng, quá trình ăn mòn ổ trục sẽ xảy ra mạnh hơn.

Bên cạnh khả năng gây ăn mòn, khi bị lẫn các phần tử rắn không tan, dầu bôi trơn còn có thể làm xước, mài mòn ngõng trục.

Để có thể chịu tải với các đặc tính nêu trên, hợp kim ổ trục cần phải có các tính chất sau:

- khả năng chống ma sát tốt;
- các chỉ tiêu cơ tính như độ bền, độ cứng, độ bền mỏi tương đối cao;
- độ dẫn nhiệt tốt;

- có khả năng chống ăn mòn tốt;
- có tính chống mài mòn tốt;
- giá thành rẻ và thông dụng.

Dưới đây, sẽ phân tích một số tính chất nêu trên.

6.5.1.1. Tính chống ma sát

Tính chống ma sát của hợp kim ổ trục bao gồm khả năng mài khớp, hệ số ma sát nhỏ, ít mài mòn ngõng trục, duy trì đều đặn màng dầu bôi trơn.

Vật liệu có tính mài khớp tốt sẽ bảo đảm khả năng tiếp xúc đều giữa ngõng trục và ổ trục, giảm hệ số ma sát. Mặt khác, khi có sự tiếp xúc đều giữa ngõng trục với ổ trục, tải trọng sẽ phân bố đều, duy trì được màng dầu bôi trơn ngay khi vận tốc quay nhỏ.

Bản chất vật liệu, tổ chức của nó, hình dạng, kích thước ổ trục đều là các yếu tố ảnh hưởng lớn đến tính mài khớp.

Chiều dày của ổ trục càng lớn, tỷ số giữa chiều rộng và đường kính ổ càng nhỏ, tính mài khớp càng cao.

Bên cạnh tính mài khớp, cần chú ý đến tính chống dính xước. Hiện tượng dính xước gây nên phá huỷ ổ trục rất nhanh, làm tăng hệ số ma sát, làm hỏng màng dầu bôi trơn.

Khả năng chống dính xước càng cao khi độ bền cắt của vật liệu nhỏ, hệ số dẫn nhiệt và tỷ nhiệt lớn, màng dầu bôi trơn duy trì được tốt.

Tính chống ma sát tốt bao gồm cả khả năng hấp thụ tốt các phần tử tạp chất cứng lẫn trong dầu.

Vật liệu ổ trục có khả năng hấp thụ các vật rắn tốt cần phải có độ cứng thấp.

Về mặt cấu trúc, để đảm bảo tính chống ma sát tốt, tổ chức của vật liệu ổ trục cần phải gồm nền mềm, trên đó phân bố các phần tử rắn pha thứ hai. Ở trạng thái làm việc, nền mềm sẽ mài mòn, tạo ra các rãnh chứa dầu.

Khi ngõng trục quay với tốc độ đủ lớn, dầu bôi trơn sẽ bị cuốn theo và tạo ra áp lực thuỷ động. Áp lực này góp phần tạo nên và duy trì trạng thái

cân bằng đồng trục giữa ổ và ngõng. Điều này làm giảm rất mạnh hệ số ma sát, đồng thời cũng làm giảm sự mài mòn giữa ổ và ngõng trục.

Cả lý thuyết và thực nghiệm đều xác nhận rằng tổ chức nền mềm với các phần tử rắn phân bố đều là tổ chức ưu việt nhất của vật liệu làm ổ trục. Ngày nay kỹ thuật đã công nhận dạng tổ chức này và coi nó là một quy tắc khi chế tạo hợp kim ổ trục cần tuân theo. Quy tắc này được gọi là quy tắc Sarpy. Trong thực tế, khi các pha mềm có khả năng tạo màng trên ngõng trục với hệ số ma sát nhỏ, tỷ lệ khối lượng giữa pha mềm và pha rắn có thể nhỏ hơn 1, lúc này hợp kim ổ trục sẽ gồm hai pha, nền rắn với các phần tử pha mềm phân bố đồng đều.

6.5.1.2. Cơ tính của vật liệu ổ trục

Ổ trục là chi tiết truyền lực, do vậy nó cần thoả mãn những yêu cầu về độ bền, độ bền mỏi và độ cứng nhất định. Độ bền, độ cứng cao sẽ tránh được biến dạng ổ trục, nhưng có thể gây ảnh hưởng xấu đến khả năng chịu ma sát.

Việc nghiên cứu tổ chức và kết cấu ổ trục luôn luôn hướng tới giải quyết mâu thuẫn trên.

Khi đánh giá độ bền mỏi của vật liệu ổ trục, người ta dùng chỉ tiêu độ chịu mỏi:

$$\varepsilon_{-1} = \frac{\sigma_{-1}}{E}, \qquad (6.4)$$

trong đó: ε_{-1} : độ chịu mỏi;

σ_{-1}: giới hạn mỏi, MPa;

E: mođun đàn hồi, MPa.

Như vậy nâng cao độ chịu mỏi của ổ trục có thể tiến hành theo hai hướng:

- Thứ nhất, tăng giới hạn mỏi của vật liệu.
- Thứ hai, giảm mođun đàn hồi.

Hiện nay một trong những biện pháp làm tăng độ chịu mỏi là sử dụng ổ trục kép gồm nhiều lớp mỏng.

Kết cấu nhiều lớp vừa lợi dụng được ứng suất nén trong mỗi lớp mỏng, làm tăng σ_{-1}, vừa đảm bảo độ cứng thích hợp tránh gây biến dạng ổ trục.

6.5.1.3. Khả năng chống ăn mòn

Dầu bôi trơn thường có lẫn các tạp chất, trong đó đáng chú ý là các axit hữu cơ. Các tạp chất này có thể gây ăn mòn ổ trục. Mặt khác khi làm việc, do ảnh hưởng của áp lực và nhiệt độ, trong dầu sẽ xảy ra các phản ứng hóa học tạo sản phẩm ăn mòn, phá hủy lớp oxyt trên mặt ngõng trục. Sự ăn mòn sẽ làm khe hở giữa ổ trục và ngõng trục lớn lên, dẫn tới nhiều tác hại, trước hết là làm giảm tuổi thọ của ổ trục. Do vậy vật liệu làm ổ trục cần phải có khả năng chống ăn mòn tốt.

6.5.1.4. Yêu cầu về độ dẫn nhiệt và các tính chất vật lý khác

Hệ số dẫn nhiệt lớn là một trong những yêu cầu quan trọng nhất đối với hợp kim ổ trục. Nó đảm bảo nhiệt độ ổ trục khi làm việc không tăng lên quá cao. Do có hệ số dẫn nhiệt lớn, hợp kim ổ trục trên cơ sở kim loại ưu việt hơn hẳn các vật liệu ổ trục phi kim loại.

Hệ số dãn nở nhiệt của các vật liệu ổ trục gây ảnh hưởng khá mạnh tới tuổi thọ của ổ. Khi nhiệt độ biến thiên, kích thước của ổ thay đổi, xuất hiện ứng suất đổi dấu. Vì vậy ổ trục sẽ bị phá huỷ mỏi rất nhanh.

Nhiệt độ nóng chảy của vật liệu ổ trục thấp, có ưu điểm là tránh được quá tải cục bộ, đảm bảo tính mài khớp và chống dính xước tốt. Tuy nhiên nhiệt độ nóng chảy quá thấp sẽ hạn chế khả năng ứng dụng của ổ trục.

Khối lượng riêng của vật liệu ổ trục lớn sẽ làm tăng trọng lượng kết cấu và ảnh hưởng xấu đến chất lượng máy móc.

Khối lượng riêng nhỏ, tổ chức xốp, nhẹ sẽ khắc phục được các nhược điểm trên.

6.5.1.5. Tính công nghệ của vật liệu ổ trục

Trước hết vật liệu ổ trục cần có tính đúc tốt.

Để có thể chế tạo các ổ trục kép, vật liệu ổ trục phải có khả năng dính kết tốt với các kim loại và hợp kim khác.

Đối với các vật liệu ổ trục chế tạo bằng phương pháp cán, ngoài các yêu cầu về tính liên kết tốt với kim loại nền, hợp kim ổ trục cần phải có độ dẻo công nghệ cao.

Về mặt kinh tế, yêu cầu đối với vật liệu ổ trục là không chứa các nguyên tố đắt, hiếm.

6.5.2. Các hợp kim chống ma sát trên cơ sở thiếc và chì

Các hợp kim chống ma sát trên cơ sở những kim loại dễ chảy như thiếc và chì được gọi là bacbit.

Phụ thuộc vào thành phần hóa học, người ta phân bacbit thành ba nhóm:

- Bacbit thiếc, là các hợp kim trên cơ sở thiếc (Б83 và Б89).
- Bacbit chì là các hợp kim ổ trục trên cơ sở chì (БС, БК).
- Bacbit chì - thiếc là các hợp kim ổ trục trên cơ sở chì và thiếc (Б16, БН, БТ, Б6).

Khi chọn thành phần hợp kim trên cơ sở thiếc và chì cần chú ý tới hai điều kiện cơ bản sau:

- Thứ nhất là tổ chức của hợp kim phải đáp ứng quy tắc Sarpy gồm nền mềm và các phần tử cứng phân bố đều đặn. Tỷ lệ hợp lý của pha cứng là khoảng 15-30%.
- Thứ hai là phải đảm bảo độ cứng HB sau đúc không nhỏ hơn 12.

Trong bảng 6.10 trình bày thành phần hóa học của một số bacbit chì và thiếc.

6.5.2.1. Bacbit thiếc

Thành phần các bacbit thiếc gồm Sn, Sb và Cu trong đó thiếc là cơ bản. Đồng có thể hòa tan vào thiếc với một lượng nhỏ. Điều đáng chú ý là pha liên kim loại giữa đồng và thiếc Cu_3Sn kết tinh ở nhiệt độ khá cao. Do vậy, xét kết tinh ở vùng nhiệt độ thấp hoàn toàn có thể dựa vào giản đồ pha Sn - Sb, (hình 6.5).

Bảng 6.10. Thành phần, ký hiệu, tính chất của một số hợp kim ổ trục trên cơ sở chì và thiếc

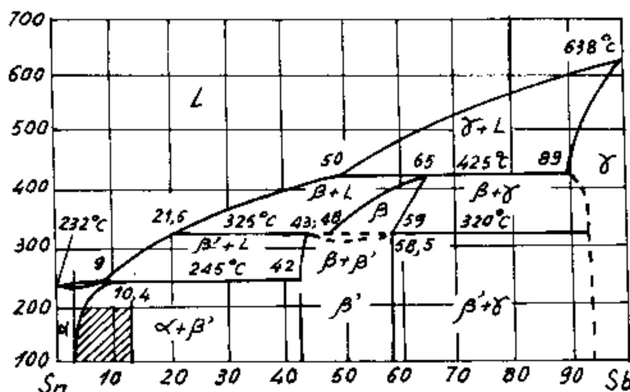
Nhóm	Ký hiệu hợp kim	Thành phần hóa học, %	K.L riêng, g/cm³	Chang nhiệt độ kết tinh, °C	Hệ dãn nở nhiệt $\alpha.10^{6}$, 1/độ	Hệ số dẫn nhiệt, cal/cmsđộ	σ_b, MPa	HB, kG/mm²	δ, %	a_K, kGm/cm²	Hệ số ma sát ướt	Độ mài mòn mg/cm².km
Bacbit Sn	Б89	7,7Sb; 3Cu; Sn còn lại	7,3	350-240	22,5	0,09	80	25	9	0,8	0,005	0,09
	Б83	11Sb;6Cu;Sn còn lại	7,3	370-240	23	0,09	90	30	6	0,6	0,005	0,10
Bacbit chì-thiếc	Б16	16Sn;16 b;2Cu; Pb còn lại	9,29	410-240	23	0,06	78	30	0,2	0,14	0,006	0,22
	БН	10Sn; 14Sb; 2Cu; 1Ni; 1,5Cd; 0,7As, Pb còn lại	9,55	400-240	26	0,055	70	29	1,0	0,03	0,006	0,15
	БТ	10Sn;15Sb;0,9Cu;0,15Fe; (0,05-0,2)Te; Pb còn lại	9,55	410-240	26	0,055	67	22	1,7	0,5	0,007	0,23
	Б6	6Sn;15Sb;3Cu;2Cd;0,8As; Pb còn lại	9,6	416-232	27	0,05	68	30	0,2	0,25	0,007	0,23
Bacbit chì	БК	1Ca,0,75Na,Pb còn lại	0,5	440-320	36	0,05	100	32	2,5	0,8	0,004	0,16
	БК2	0,45Cu;0,4Na;2Sn; 0,06Mg; Pb còn lại	10,3	440-320	35	0,05	95	20	8	1,2	0,004	0,15
	БС	17Sb,1,5Cu,Pb còn lại	10,1	410	26	-	42		0,5	-	0,007	-

α là dung dịch rắn trên cơ sở thiếc. Đây là pha mềm và dai.

β là dung dịch rắn trên cơ sở pha SnSb. Đây là pha tương đối cứng.

Để điều chỉnh độ cứng, người ta có thể tăng khối lượng pha β bằng cách tăng hàm lượng Sb hoặc tăng khối lượng pha Cu_3Sn nhờ tăng hàm lượng Cu.

Trong các phương án trên, việc tăng hàm lượng Sb có ưu điểm hơn vì một mặt nó làm tăng độ cứng, mặt khác làm giảm tỷ trọng hợp kim. Về mặt kinh tế, Sb rẻ hơn Cu.



Hình 6.5. Giản đồ pha Sn – Sb.

Cần chú ý rằng pha SnSb với tỷ trọng nhỏ, khi đúc kết tinh sau, do vậy có xu hướng thiên tích mạnh. Đồng đóng vai trò quan trọng trong việc ngăn cản sự thiên tích pha SnSb.

Sở dĩ như vậy vì pha Cu_3Sn khi đúc kết tinh trước. Khung mạng tạo ra từ pha Cu_3Sn trong pha lỏng sẽ cản trở pha SnSb thiên tích, tạo điều kiện để pha này phân bố đồng đều.

Như vậy pha Cu_3Sn vừa có tác dụng là các phần tử cứng trên nền α, vừa là yếu tố đảm bảo tạo ra tổ chức hợp lý sau khi kết tinh.

Các nguyên tố Pb, Zn, Al, As, Fe, Bi là những tạp chất có hại.

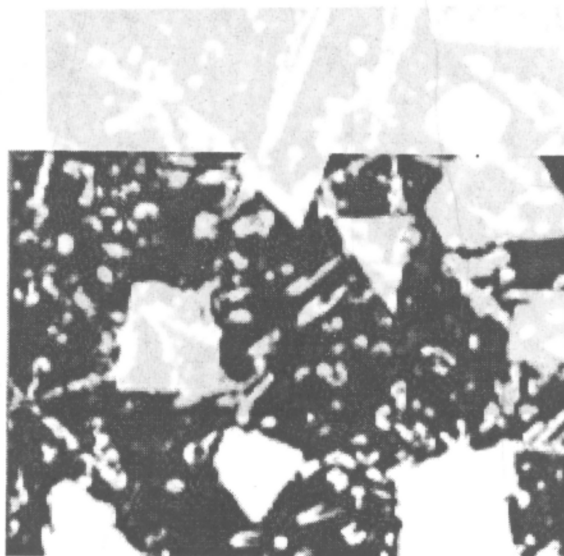
Đặc biệt Pb tạo cùng tinh chảy ở 180^0C và Bi tạo cùng tinh chảy ở 138^0C sẽ làm giảm khả năng làm việc của bacbit thiếc.

Sau đây, trình bày chi tiết hơn tổ chức và tính chất một số bacbit thiếc điển hình.

a) Bacbit Б89

Thành phần hóa học của Б89 cho trong bảng 6.10. Tổ chức của hợp kim này gồm nền α là dung dịch rắn trên cơ sở Sn có hòa tan Cu và Sb. Đây là pha mềm, dai, có độ bền mỏi tương đối lớn.

Pha Cu_3Sn kết tinh trước tạo thành khung mạng, trên tổ chức tế vi nó có mầu sáng dạng tua sao.



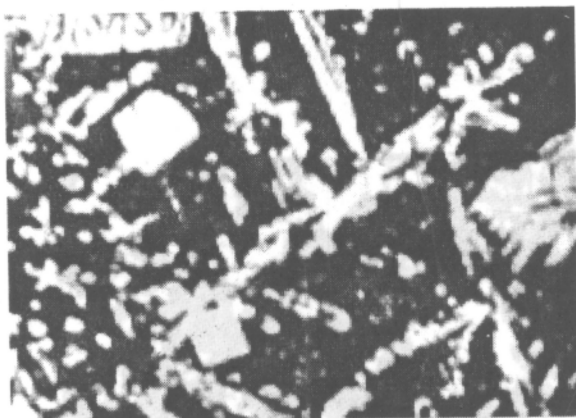
Ảnh 6.5. Tổ chức tế vi của bacbit Б89 (8%Sb, 2%Cu, còn lại là Sn). Nền đen là dung dịch rắn α. Các hạt sáng hình tua sao là pha Cu_3Sn. Các hạt sáng hình vuông là pha β (SnSb).

x 130

Pha SnSb kết tinh thành các khối nhiều mặt. Quan sát trên kính hiển vi thấy tổ chức Б89 gồm nền α màu xám đen, các tua sao màu sáng của pha Cu_3Sn và một lượng rất nhỏ các hình đa cạnh màu sáng của pha SnSb, (ảnh 6.5).

b) Bacbit Б83

- Hợp kim Б83 có thành phần hoá học trong bảng 6.10.
- Tổ chức Б83 tương tự tổ chức Б89, chỉ khác là khối lượng của pha Cu_3Sn nhiều hơn, (ảnh 6.6).



Ảnh 6.6. Tổ chức tế vi của bacbit Б83 (11%Sb, 6%Cu, còn lại là Sn). Nền đen là dung dịch rắn α. Các hạt sáng hình tua sao là pha Cu_3Sn. Các hạt sáng hình vuông và hình tam giác là pha β (SnSb).

x 130

So sánh các bacbit Б83 và Б89 thấy rằng: Б83 có độ cứng cao hơn nhưng độ dẻo và độ dai va đập nhỏ hơn.

Thí nghiệm chứng tỏ rằng, khi chịu tải nén, va đập, tuổi thọ của Б89 lớn gấp 4 lần Б83.

Trong số các vật liệu ổ trục kim loại thì Б83 và Б89 đều thuộc loại có chất lượng cao nhất.

Các hợp kim này được dùng để chế tạo các ổ trục quan trọng trong tuốc bin hơi, máy ép, bơm nén và các thiết bị khác.

Nhược điểm của bacbit thiếc là giới hạn bền mỏi và độ bền nóng không cao lắm. Khi tăng nhiệt độ từ 20^0C lên 150^0C, độ bền của các hợp kim họ này giảm xuống khoảng hai lần. Về mặt kinh tế, Sn là kim loại đắt hiếm.

Hiện nay đang có xu hướng nghiên cứu và áp dụng một số biện pháp chính sau đây để tiết kiệm và thay thế bacbit thiếc:

- Thứ nhất: tiếp tục ứng dụng bacbit thiếc, nhưng chỉ dùng chúng để chế tạo ổ trục trong trường hợp quan trọng và cần thiết.

- Thứ hai: sử dụng bacbit thiếc trong ở các lớp tráng mỏng để nâng cao độ chịu mỏi.

- Thứ ba: nghiên cứu các hợp kim thay thế.

6.5.2.2. Bacbit chì

Bacbit chì là hợp kim ổ trục trên cơ sở chì với hàm lượng thiếc rất nhỏ hoặc không có thiếc.

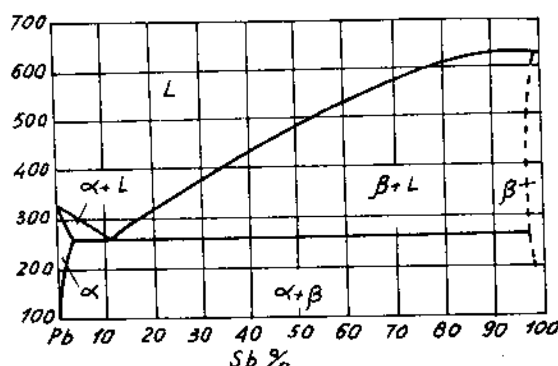
Thành phần nguyên tố hợp kim chủ yếu trong bacbit chì gồm Sb, Ca và Na.

БC, БK, БK2 là những bacbit chì thông dụng có thành phần hoá học trong bảng 6.10.

- Bacbit БC

Hợp kim БC ngoài Pb còn có Sb và Cu.

Vai trò của Cu trong bacbit chì cũng giống như trong bacbit thiếc. Đồng tác dụng với antimon tạo ra pha Cu_2Sb kết tinh ở nhiệt độ cao, tạo thành khung mạng cản trở sự thiên tích của pha β(Sb) . Pha Cu_2Sb đồng thời cũng là pha cứng.



Hình 6.6. Giản đồ pha hệ Pb-Sb.

Theo giản đồ pha Pb-Sb hình 6.6 ta thấy cùng tinh (α + β) tạo ra ở 13%Sb và 87%Pb. Pha α là dung dịch rắn trên cơ sở Pb nên rất mềm (HB của Pb = 3)

Độ cứng HB của pha β(Sb) khoảng 30.

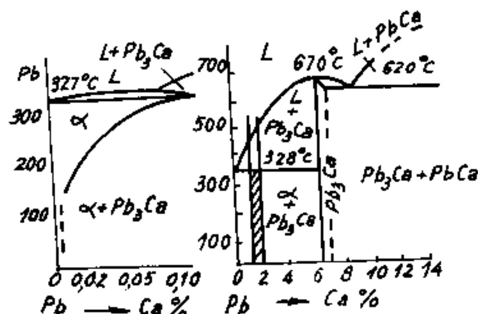
Để đảm bảo độ cứng các hợp kim ổ trục, người ta chọn những thành phần sau cùng tinh.

Tổ chức của БC sẽ gồm nền α là dung dịch rắn của Cu, Sb trong Pb và các phần tử cứng là β(Sb) và Cu_2Sb.

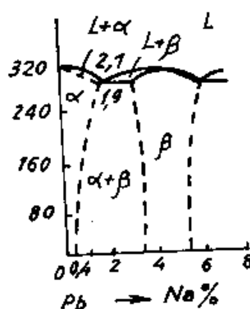
Bacbit БC thuộc loại hợp kim ổ trục có chất lượng kém. Độ bền, độ dẻo của nó thấp trong khi đó hệ số dãn nở nhiệt khá lớn, pha β(Sb) giòn, dễ bị bong khi làm việc trong điều kiện nặng. Tuy nhiên БC là hợp kim ổ trục rẻ tiền, dễ kiếm.

- Bacbit БK

Bacbit chì nhóm БK trong thành phần có những nguyên tố chính sau: Pb, Ca, Na.



Hình 6.7. Giản đồ pha hệ Pb-Ca.



Hình 6.8. Giản đồ pha hệ Pb-Na.

Xét giản đồ Pb-Ca hình 6.7 thấy rằng, Ca hầu như không tan trong Pb và tạo hợp chất Pb_3Ca khá cứng.

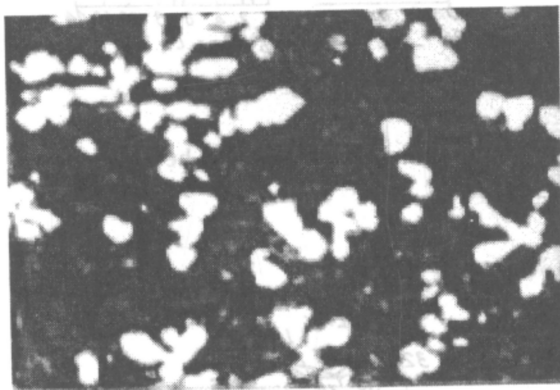
Trong giản đồ hệ Pb-Na hình 6.8. thấy rằng: Na có thể hòa tan trong Pb với độ hòa tan giảm dần theo nhiệt độ.

Ở nhiệt độ cùng tinh, độ hòa tan của Na trong α là 1,9%, xuống nhiệt độ thường chỉ còn 0,4%.

Do hệ số khuếch tán của Na trong Pb bé nên khi kết tinh nhanh, Na hầu như không kịp tiết ra khỏi α và trong trường hợp này hợp kim Pb với hàm lượng ≤ 1%Na sẽ chỉ là một pha α.

Bacbit nhóm БК có tổ chức gồm các pha sau:

- Pha α là dung dịch rắn của Na, Ca trong Pb, đây là nền mềm.
- Phần tử rắn là pha Pb_3Ca, (ảnh 6.7).



Ảnh 6.7. Tổ chức tế vi của bacbit БК (1%Ca, 0,9%Na, còn lại là Pb). Nền đen là dung dịch rắn α có thành phần phức tạp. Pha Pb_3Ca có dạng những nhánh cây màu sáng. x 130

Để tăng độ cứng của nền α, người ta thường đưa thêm vào hợp kim các nguyên tố Sn, Mg, Ba, Li với hàm lượng không vượt quá độ hòa tan của chúng trong α.

Bacbit БК có chất lượng cao hơn bacbit chì БС. Hợp kim này thường làm ổ trục trong các máy nông nghiệp, toa tàu hoả...

6.5.2.3. Bacbit chì - thiếc

Thành phần chủ yếu của bacbit chì - thiếc gồm những nguyên tố sau:

Pb - Sn - Sb - Cu. Ngoài ra, trong một số trường hợp người ta có thể đưa thêm Ni, Te, Cd và As.

Cu trong bacbit chì - thiếc có thể tồn tại dưới hai dạng:

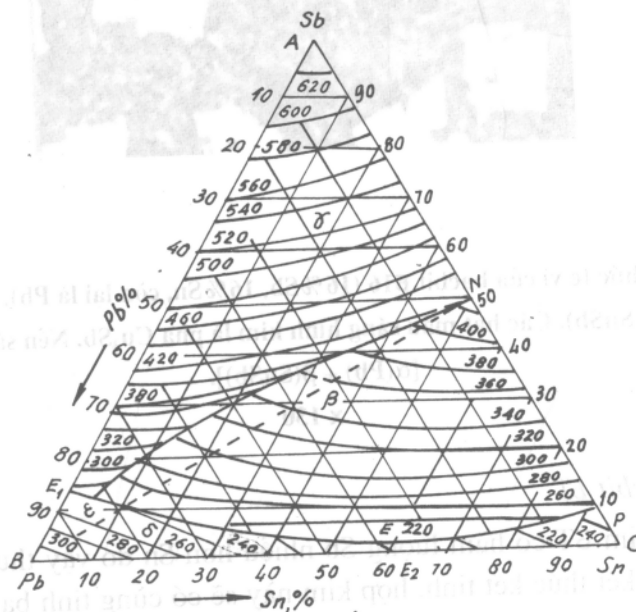
- Thứ nhất, tan trong dung dịch rắn α.
- Thứ hai, tạo pha liên kim loại Cu_3Sn và Cu_2Sb.

Các pha Cu_3Sn và Cu_2Sb kết tinh trước ở nhiệt độ cao, vừa có tác dụng ngăn cản sự thiên tích của SnSb và Sb, vừa đóng vai trò là pha cứng.

Ni và Te chủ yếu tồn tại trong nền α.

Cd và As tạo ra hợp chất CdAs kết tinh ở nhiệt độ tương đối cao $t = 621^0C$.

Như vậy, mặc dù thành phần phức tạp, có thể xét tổ chức bacbit chì-thiếc trên cơ sở hệ ba cấu tử Pb - Sn - Sb, (hình 6.9).



Hình 6.9. Bề mặt lỏng giản đồ pha hệ Pb-Sn-Sb.

Thành phần hợp kim Б16 nằm trên đường Pb-SnSb. Do vậy tổ chức của hợp kim Б16 gồm nền là cùng tinh (α + SnSb) và các phần tử cứng là Cu_2Sb. Bên cạnh pha SnSb còn một lượng nhỏ pha cứng Cu_3Sn và Cu_2Sb, (ảnh 6.8).

Pha SnSb bền và dẻo hơn pha Sb, do vậy chất lượng hợp kim Б16 cao hơn hẳn hợp kim БC.

Trong kỹ thuật, bacbit Б16 được ứng dụng thay thế bacbit Б83 để chế tạo các ổ trục quan trọng làm việc với điều kiện tải trọng tĩnh.



Ảnh 6.8. Tổ chức tế vi của bacbit Б16 (16%Sb, 16%Sn, còn lại là Pb). Các hạt lớn đa cạnh là pha β (SnSb). Các hạt màu sáng hình kim là pha Cu_3Sb. Nền sáng là cùng tinh [α(Pb) + β(SnSb)].

x 130

a) Bacbit БT

Hợp kim БT có hàm lượng Sb nhiều hơn Sn do vậy thuộc về hệ Pb-SnSb-Sb. Khi kết thúc kết tinh, hợp kim này sẽ có cùng tinh ba pha (α + Sb + SnSb).

Pha mềm là nền α. Pha cứng chủ yếu là pha SnSb. Ngoài ra còn có một lượng nhỏ pha Cu_3Sn, Cu_2Sb và Sb nhỏ mịn nằm trong cùng tinh.

- So với Б16, БТ kém bền hơn nhưng độ dẻo và độ dai va đập cao hơn.

БТ có thể thay thế Б83 để chế tạo các ổ trục chất lượng tốt.

b) Bacbit БН

Hợp kim БН có tổ chức tương tự БТ. Trong tổ chức БН có thêm pha CdAs kết tinh ở dạng hạt nhỏ làm tâm mầm cho pha SnSb kết tinh tiếp theo.

Bacbit БН có độ bền, độ cứng xấp xỉ Б16, độ dẻo cao hơn, khả năng chống mài mòn tốt hơn. БН được dùng thay thế Б83 chế tạo các ổ trục quan trọng.

c) Bacbit Б6

Hợp kim Б6 có hàm lượng Sn nhỏ. Trong hợp kim này có các pha Cu_3Sn,

Cu_2Sb kết tinh trước, ngăn cản Sb thiên tích. Pha CdAs làm mầm ký sinh cho Sb.

Tổ chức Б6 gồm nền α và các pha cứng là SnSb, Sb, Cu_3Sn, Cu_2Sb và CdAs.

Б6 có tính chất và công dụng tương tự БТ và БН.

6.5.3. Hợp kim ổ trục trên cơ sở kẽm

Hợp kim chống ma sát trên cơ sở kẽm đã được nghiên cứu từ lâu.

Thành phần chủ yếu trong các hợp kim này gồm Zn-Cu-Al.

Trong bảng 6.11. trình bày thành phần và tính chất của một số hợp kim ổ trục trên cơ sở kẽm.

Tổ chức của các hợp kim này gồm nền mềm η, là dung dịch rắn trên cơ sở kẽm và các pha cứng ε, β.

So với bacbit thiếc, bacbit kẽm có độ cứng, độ bền cao hơn nhưng độ dẻo kém hơn, hệ số ma sát lớn hơn, hệ số dãn nở nhiệt cũng cao hơn.

Bảng 6.11. Thành phần và tính chất của một số bacbit kẽm

Ký hiệu hợp kim	Thành phần,%				Hệ số dãn nở nhiệt, $\alpha.10^{-6}$/độ	K.L riêng g/cm^3	Hệ số dẫn nhiệt, cal/cmsđộ	σ_b, MPa	δ, %	a_k, kGm/cm^2	HB, kG/mm^2	Hệ số ma sát
	Al	Cu	Mg	Zn								
ЦАМ10-5	10	5	-	còn lại	27	6,3	0,24	30	0,5-1,5	1,0	100	0,009
ЦАМ5-10	5	10	-	-	26-30	7,1	0,22-0,25	30	1-1,5	2,0	110	-
-	10	0,5-1	0,03	-	27-30	6,2	0,23-0,24	30	0,7-1,5	1,2	100	-
-	4	0,5-1	0,03	-	27-30	6,7	0,22-0,24	23	0,6-1,2	-	90	-

6.6. HỢP KIM ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHIỆP IN

6.6.1. Các hợp kim chì

Trên cơ sở chì, người ta chế tạo các hợp kim khác nhau để dùng trong công nghiệp in. Các hợp kim trên cơ sở chì có nhiệt độ nóng chảy thấp, dùng đúc chữ và làm bản in. Thành phần một số hợp kim thông dụng trình bày trong bảng 6.12.

Bảng 6.12. Thành phần một số hợp kim chì dùng trong kỹ thuật in

Ký hiệu hợp kim	Thành phần, %			
	Pb	Sb	Sn	As
МЩ1	còn lại	13,5-15,0	-	3,5-4,5
МЩ2	"	14-16	-	2,7-3,3
МЩ3	"	14-16	-	1,5-2,5
МП1	"	9,5-10,5	-	1,0-1,5
МСМ1	"	9,5-10,5	-	2,0-2,5
МL1	"	9,5-10,5	-	1,0-1,5
LH1	"	9,5-10,5	4,2-4,8	-

6.6.2. Các hợp kim kẽm

Các hợp kim kẽm dùng trong công nghiệp in chứa nhôm và đồng với hàm lượng nhỏ, (bảng 6.13).

Trong công nghiệp in, người ta ứng dụng các hợp kim này để đúc chữ và làm bản kẽm

Bảng 6.13. Thành phần, công dụng một số hợp kim kẽm dùng trong kỹ thuật in

Ký hiệu hợp kim	Nguyên tố hợp kim, %				Tạp chất, %			Ứng dụng
	Al	Cu	Mg	Zn	Pb	Fe	Tổng cộng	
ЦЩ1	3,5-4,5	0,06-0,1	0,02-0,06	còn lại	0,01	0,03	0,06	Đúc chữ in
N°3	2,1-3,0	-	1,2-1,8	"	0,01	0,03	0,1	Đúc chữ in
N°5	6,5-7,5	3,5-4,5	-	"	0,01	0,03	0,1	Đúc chữ in
N°6	4	-	2	"	0,01	0,03	0,1	Làm bản kẽm
N°7	5	4	2	"	0,01	0,03	0,1	Làm bản kẽm

CHƯƠNG 7

CÁC KIM LOẠI KHÓ CHẢY VÀ HỢP KIM CỦA CHÚNG

Kim loại khó chảy và hợp kim của chúng có nhiều tính chất đặc biệt, là đối tượng quan trọng để khai thác, ứng dụng trong các lĩnh vực công nghệ mới. Dưới đây sẽ khảo sát các đặc điểm về tổ chức và tính chất của nhóm vật liệu kim loại này.

7.1. LÝ THUYẾT CHUNG VỀ KIM LOẠI VÀ HỢP KIM KHÓ CHẢY

7.1.1 Khái niệm mở đầu

Kim loại được xếp vào nhóm khó chảy khi t_{ch} của nó ≥ t_{ch} của Cr (1875°C).

Các nguyên tố nhóm này theo thứ tự tăng dần của nhiệt độ chảy được sắp xếp như sau:

Cr, V, Rh, Hf, Ru, Nb, Ir, Mo, Ta, W. Nguyên tố Cr với nhiệt độ nóng chảy 1875°C được chọn làm mốc để phân biệt kim loại khó chảy với các kim loại khác.

Mặc dù phần lớn kim loại khó chảy được tìm ra vào thế kỷ 18 và 19 nhưng mãi đến Chiến tranh thế giới thứ hai mới chỉ có 3 nguyên tố Mo, Ta và W được ứng dụng với khối lượng hạn chế, chủ yếu trong kỹ thuật điện. Nhưng tình hình thay đổi hẳn khi công nghiệp tên lửa và máy bay siêu âm phát triển, đòi hỏi các chi tiết có độ bền lớn ở nhiệt độ cao trên 1100°C thì việc khai thác, sử dụng kim loại khó chảy tăng mạnh.

Trữ lượng của các kim loại khó chảy nói chung nhỏ, riêng 5 nguyên tố: Cr, Nb, Mo, V, và W là đáng kể. Sản lượng hàng năm của các nguyên tố

này không lớn nhưng tăng dần. Không kể các nước SNG, trung bình hàng năm thế giới sản xuất và sử dụng khoảng trên 600 nghìn tấn Cr, 100 nghìn tấn Mo, 60 nghìn tấn vonfram, 15 nghìn tấn vanađi và 10 nghìn tấn niobi.

Sản lượng tantan không nhiều, mỗi năm chừng 1000 tấn. Các kim loại khó chảy khác, tùy yêu cầu, sản lượng hàng năm của chúng nằm trong khoảng 1,5 đến 3 tấn.

Các công trình nghiên cứu gần đây chú ý tập trung vào các nguyên tố nhóm VB và VIB như V, Nb, Ta, Cr, Mo và W.

Bên cạnh ưu điểm chính như nhiệt độ nóng chảy cao, độ bền nóng lớn, khả năng chống ăn mòn tốt... kim loại khó chảy có nhược điểm là nhiệt độ biến giòn tương đối cao (hầu hết đều cao hơn nhiệt độ phòng), màng oxyt có tính bảo vệ kém nên dễ bị oxy hoá.

Do sự phát triển của công nghệ nuôi đơn tinh thể, những năm gần đây người ta quan tâm đến vật liệu kim loại chịu nóng dạng đơn tinh thể. Chúng có độ bền nóng cao, đồng thời độ dẻo khá lớn đến tận vùng nhiệt độ âm.

Quá trình luyện kim và công nghệ chế tạo thành phẩm từ các kim loại khó chảy có nhiều điểm chung. Các tính chất hoá lý của chúng cũng tuân theo những quy luật tương tự. Đó là những đặc điểm cần tính đến khi nghiên cứu tổ chức, tính chất và quá trình chuyển biến pha của các kim loại này.

7.1.2. Các tính chất của kim loại khó chảy

Như trình bày ở trên, trong nhóm kim loại khó chảy có 6 nguyên tố: Cr, V, Nb, Mo, Ta, W được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn, các nguyên tố còn lại do trữ lượng nhỏ nên triển vọng ứng dụng trong công nghiệp không lớn.

Xét đặc điểm của cấu hình điện tử, thấy rằng các kim loại khó chảy đều thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp, (bảng 7.1).

Vị trí phân bố trong bảng tuần hoàn nguyên tố và đặc điểm cấu hình điện tử của kim loại khó chảy có ảnh hưởng rất lớn tới các tính chất cơ, lý, hoá của chúng.

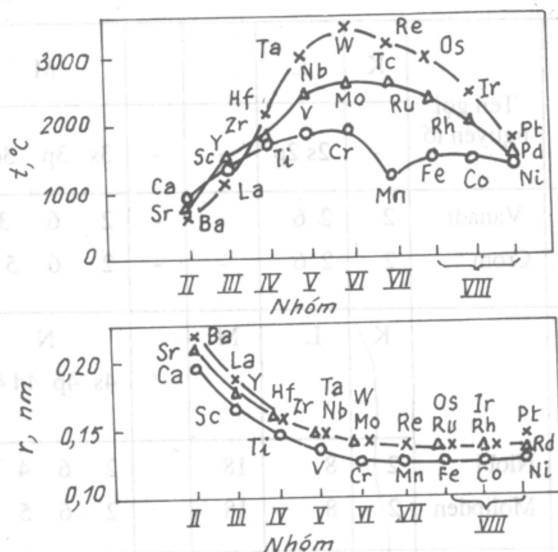
Bảng 7.1 - Sự phân bố các lớp điện tử của kim loại khó chảy

Chu kỳ	Số thứ tự nguyên tố	Ký hiệu nguyê n tố	Tên gọi nguyên tố	K	L			M	N
				-	2s 2p	-	-	3s 3p 3d	4s 4p 4d
IV	23	V	Vanadi	2	2 6	-	-	2 6 3	2
	24	Cr	Crom	2	2 6	-	-	2 6 5	1
V				K	L	M		N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p
	41	Nb	Niobi	2	8	18		2 6 4 -	1 -
	42	Mo	Molipden	2	8	18		2 6 5 -	1 -
VI				K	L	M	N	O 5s 5p 5d 5f	P 6s 6p 6d
		Ta	Tantan	2	8	18	32	2 3 -	2 - -
		W	Vonfram	2	8	18	32	2 4 -	2 - -

7.1.2.1. Tính chất vật lý của kim loại khó chảy

Các tính chất vật lý của kim loại khó chảy phụ thuộc rất mạnh vào vị trí của chúng trong bảng hệ thống tuần hoàn nguyên tố.

Từ hình 7.1 thấy rõ, theo cùng chu kỳ, khi tăng số thứ tự nhóm, nhiệt độ nóng chảy tăng lên; các kim loại phân bố ở vùng giữa những chu kỳ lớn có nhiệt độ nóng chảy cao nhất. Theo từng nhóm cũng phát hiện thấy rằng, khi chuyển từ chu kỳ thấp lên chu kỳ cao, nhiệt độ nóng chảy tăng lên.



Hình 7.1. Sự phụ thuộc nhiệt độ chảy vào vị trí nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

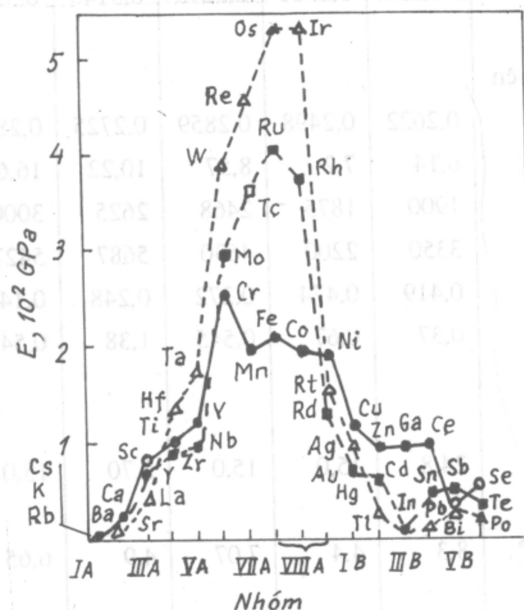
Sự biến đổi của các tính chất vật lý khác như hệ số dãn nở nhiệt, mođun đàn hồi, ... cũng tuân theo quy luật tương tự như hình 7.2. Quy luật biến đổi tính chất vật lý của kim loại khó chảy phản ánh sự biến đổi năng lượng liên kết nguyên tử ; đại lượng này phụ thuộc vào số điện tử chưa ghép đôi trong phân lớp d của cấu hình điện tử. Số điện tử chưa ghép đôi của phân lớp d biến đổi theo sự thay đổi số thứ tự các nguyên tố. Vì vậy một số tính chất vật lý của kim loại phụ thuộc rất chặt chẽ vào vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

Bảng 7. 2 trình bày các tính chất vật lý quan trọng của một số kim loại khó chảy

Nhìn chung, các kim loại khó chảy có hệ số dãn nở nhiệt nhỏ, độ dẫn nhiệt thấp.

Điện trở suất của các kim loại khó chảy tương đối lớn. Nhiệt độ siêu dẫn của một số kim loại khó chảy tương đối cao, ví dụ, theo nhiệt độ tuyệt đối K, Nb siêu dẫn ở T = 9,17; V - 5,10; Ta - 4,40; Mo - 0,98; W - 0,05.

Thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt của các kim loại khó chảy rất khác nhau. W và Ta là các nguyên tố có thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt lớn nhất, còn Nb, Mo ngược lại nhỏ nhất.



Hình 7.2. Mođun đàn hồi E phụ thuộc vào vị trí nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

7.1.2.2. Cơ tính của kim loại khó chảy

Các kim loại khó chảy với độ tinh khiết cao có độ bền độ dẻo khá lớn

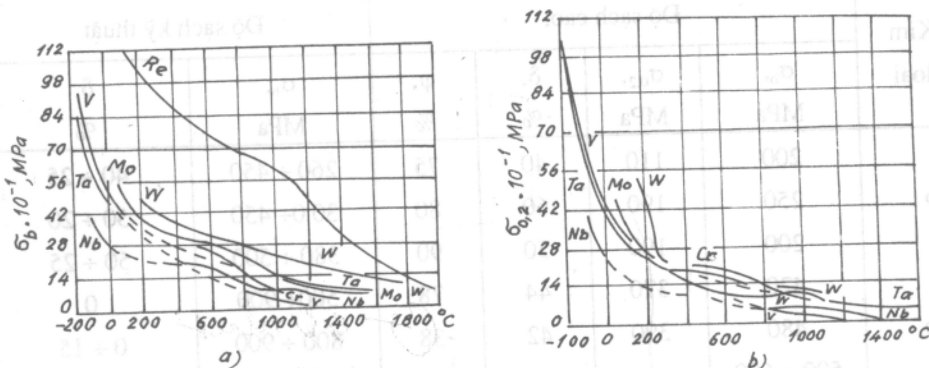
Ở nhiệt độ cao, độ bền và độ bền riêng của các kim loại khó chảy vượt tất cả các vật liệu kết cấu trên cơ sở những kim loại khác như Cu, Ni, Fe...

Bảng 7.2. Tính chất vật lý quan trọng của một số hợp kim khó chảy

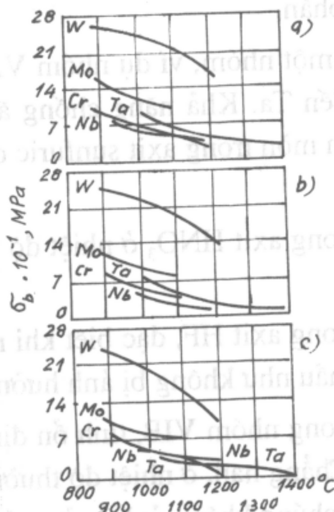
Tính chất	Kim loại					
	V	Cr	Nb	Mo	Ta	W
Số thứ tự nguyên tố	23	24	41	42	73	74
Nguyên tử lượng	50,924	52,01	92,906	95,94	180,95	183,95
Thông số mạng, nm	0,3028	0,2884	0,3295	0,3146	0,3298	0,3165
Khoảng cách giữa các nguyên tử gần nhất, nm	0,2622	0,2498	0,2859	0,2725	0,2860	0,274
Khối lượng riêng, g/cm^3	6,14	7,2	8,57	10,22	16,65	19,3
Nhiệt độ nóng chảy, °C	1900	1875	2468	2625	3000	3380
Nhiệt độ sôi, °C	3350	2200	4630	5687	5427	5900
Tỷ nhiệt ở 20°C, J/g.độ	0,419	0,474	0,272	0,248	0,142	0,136
Độ dẫn nhiệt ở 20°C, W/cm.s.độ	0,37	0,67	0,545	1,38	0,545	1,36
Điện trở suất ở 20°C, μΩ.cm	24,8	15,0	15,0	5,70	15,0	5,56
Hệ số dãn nở nhiệt 20°C.10^{-6}, 1/độ	8,3	4,4	7,07	4,9	6,65	4,5
Mođun đàn hồi 20°C, GPa	135,2	250,0	106,8	329,3	188,3	398,8
Mođun trượt 20°C, GPa	47,6	190,0	37,5	122,0	70,0	151,0
Hệ số Poisson	0,36	0,30	0,38	0,30	0,35	0,29

Trên hình 7.3 trình bày quan hệ phụ thuộc giữa các chỉ tiêu cơ tính của kim loại khó chảy và nhiệt độ thử.

Tạp chất xen kẽ gây ảnh hưởng rất mạnh đến cơ tính của kim loại khó chảy (bảng 7.3).



Hình 7.3. Sự biến đổi giới hạn bền (a) và giới hạn chảy (b) của kim loại khó chảy và một số kim loại khác vào nhiệt độ thử.



Hình 7.4. Sự phụ thuộc độ bền lâu của kim loại khó chảy vào nhiệt độ khi thời gian đặt tải là: a) 1h; b) 10h; c) 100h.

Hình 7.4 trình bày các giá trị độ bền lâu của kim loại khó chảy.

Bảng 7,3. Cơ tính của kim loại khó chảy

Kim loại	Độ sạch cao,				Độ sạch kỹ thuật	
	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	ψ, %	σ_b, MPa	δ, %
V	200	110	40	75	260 ÷ 450	40 ÷ 25
Nb	250	190	60	80	30 0÷ 450	50 ÷ 20
Ta	200	190	50	90	380 ÷ 500	50 ÷ 25
Cr	420	370	44	78	500÷ 900	0
Mo	480	390	42	38	800 ÷ 900	0 ÷ 15
W	500 ÷ 600		13,5	-	800 ÷ 1100	0

7.1.2.3 Tính chống ăn mòn của các kim loại khó chảy

Kim loại khó chảy nói chung có tính ổn định chống ăn mòn khá cao trong các môi trường điện phân.

So sánh trong cùng một nhóm, ví dụ nhóm VA, ta thấy, tính ổn định chống ăn mòn tăng từ V đến Ta. Khả năng chống ăn mòn của Ta rất cao, tương tự Pt. Tantan chỉ bị ăn mòn trong axit sunfuric đậm đặc ở nhiệt độ trên 200^{0}C sau 24 giờ.

Vanađi bị hoà tan trong axit HNO_3 ở nhiệt độ thường, còn Nb, Ta trơ trong axit ấy.

Vanađi bị ăn mòn trong axit HF, đặc biệt khi nung nóng, Nb hoà tan với tốc độ nhỏ hơn, còn Ta hầu như không bị ảnh hưởng.

Tương tự như vậy, trong nhóm VIB, tính ổn định chống ăn mòn tăng lên theo chiều từ Cr → W. Chẳng hạn, ở nhiệt độ thường, các axit HCl loãng và H_2SO_4 hoà tan Cr, nhưng chúng không ảnh hưởng đến Mo.

Hầu hết kim loại khó chảy tương tác khá mạnh với các loại khí hoạt tính.

V, Nb, Ta khi được hoạt hoá bề mặt bằng ủ trong chân không bắt đầu hấp thụ hyđro ở nhiệt độ 300, 250, 500^{0}C tương ứng. Nếu bề mặt không được hoạt hoá, nhiệt độ bắt đầu hấp phụ được nâng cao lên đáng kể. Độ hoà tan của hyđro trong V,Nb, Ta ở nhiệt độ phòng khá cao tương ứng bằng 15000, 10400 và 5000 cm^3/ 100g.

Hyđro gây giòn, vì vậy nó là tạp chất hại. Tác hại của hyđro đối với các kim loại nhóm VIB thể hiện yếu hơn. Độ hoà tan của hyđro trong Cr và Mo ở 400^{0}C khoảng 0,4 cm^3/100 g. Trong số các kim loại khó chảy được khảo sát, chỉ có Cr là có khả năng chống oxy hoá mạnh. Điều này là nhờ oxyt Cr_2O_3 có cấu trúc xếp chặt, bảo vệ chống oxy xâm nhập từ ngoài vào.

Hầu hết các kim loại khó chảy bắt đầu bị oxy hoá mạnh ở nhiệt độ cao hơn 300 ÷ 600^{0}C. Riêng Cr, nhiệt độ này nâng lên trên 700^{0}C.

Khi ứng dụng kim loại khó chảy làm chi tiết máy vận hành ở nhiệt độ cao, cần đặc biệt quan tâm tới các biện pháp bảo vệ chúng. Về nguyên tắc có thể có hai phương pháp chính: thứ nhất, hợp kim hoá và thứ hai, bọc phủ bằng các lớp bảo vệ. Mục đích của hợp kim hoá các kim loại khó chảy để nâng cao tính ổn định nóng là tạo ra màng oxyt phức tạp, có tính bảo vệ tốt, có khả năng tự hàn khi bị nứt dưới tác dụng của nhiệt hoặc ứng suất.

Những kết quả đạt được theo phương hướng này còn chưa thoả mãn yêu cầu đề ra, nhưng có nhiều triển vọng.

Trường hợp chi tiết có hình dạng đơn giản hoặc bán thành phẩm thỏi, tấm .. để bảo vệ chống oxy hoá có thể dùng phương pháp bọc dát bằng các kim loại ổn định hơn.

Phương pháp thông dụng nhất hiện nay là phủ bề mặt bằng lớp màng bảo vệ.

Lớp phủ cần phải đảm bảo các yêu cầu nhất định như:

- Có tính ổn định nóng cao và khả năng tự hàn liền của vết nứt.
- Có hệ số dãn nở nhiệt xấp xỉ kim loại được phủ.
- Có độ dai va đập lớn và chịu ăn mòn tốt
- Có độ bền mỏi cao.

Trong thực tế chất liệu phủ có thể là kim loại, phi kim loại hoặc hỗn hợp hai loại trên.

Lớp phủ kim loại có ưu điểm là dẻo, dai, chịu va đập và có khả năng tự hàn.

Tuy vậy ở nhiệt độ cao do khuếch tán, lớp phủ loại này có thể tác dụng với nền. Điều ấy hoặc là dẫn tới hoà tan lớp phủ, hoặc là hình thành lớp đệm chứa pha trung gian giòn làm giảm liên kết của màng phủ với nền. Để khắc phục nhược điểm này, người ta thường phải tạo lớp trung gian, ngăn cản sự tác dụng của lớp phủ với nền.

Chất liệu phi kim loại dùng để phủ thường là các oxyt kim loại như: oxyt nhôm, oxyt magie, oxyt silic, oxyt titan, oxyt ziriconi, oxyt berili hoặc các borit.

Ưu điểm của lớp phủ loại này là tính ổn định nóng cao, khả năng chống ăn mòn tốt. Nhược điểm của nó là tính dẻo kém, độ dai va đập nhỏ, khả năng tự hàn kém. Lớp phủ hỗn hợp bao gồm hai thành phần chủ yếu: chất kết dính và chất che phủ. Nếu chất che phủ là kim loại khó chảy thì người ta dùng chất dính kết loại vô định hình có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn chút ít. Trường hợp dùng chất che phủ là hợp chất có nhiệt độ nóng chảy cao ví dụ: borit, cacbit v v.. thì chất dính kết có thể dùng kim loại khó chảy

Để tiến hành phủ, người ta dùng các giải pháp công nghệ khác nhau. Những phương pháp thông dụng là: lắng kết từ pha khí, nhúng chi tiết vào chất phủ nóng chảy, đắp, mạ hoặc phun v v.. Các chất che phủ cho từng kim loại cụ thể có thể tra trong các sổ tay.

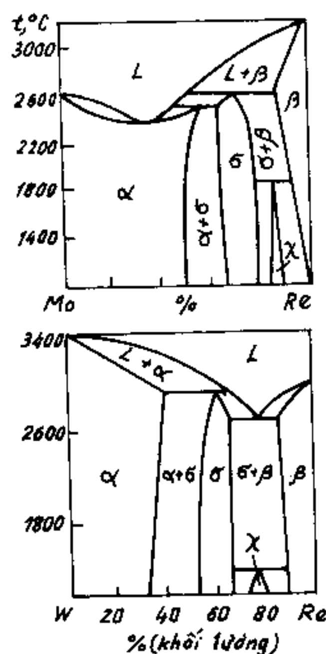
7.1.3. Đặc điểm tương tác của kim loại khó chảy với các nguyên tố hợp kim và tạp chất

7.1.3.1 Đặc điểm tương tác của kim loại khó chảy với các nguyên tố hợp kim

Các kim loại khó chảy nhóm VB (V, Nb, Ta) và VIB (Cr, Mo, W) là những kim loại có một thù hình.

Mạng tinh thể của chúng thuộc hệ lập phương tâm khối. Các nguyên tố hợp kim hoá trong các hợp kim khó chảy thường là kim loại khó chảy.

Do có vị trí gần nhau trong bảng tuần hoàn Mendeleev các kim loại khó chảy thường hoà tan vô hạn vào nhau. Riêng reni do có mạng sáu phương xếp chặt, không tạo được dung dịch rắn hoà tan vô hạn với các nguyên tố V, Cr, Mo, Nb, Ta và W. Tuy vậy độ hoà tan của reni trong các kim loại khó chảy khá lớn và ít thay đổi theo nhiệt độ. Giản đồ pha điển hình của reni với molipđen và vonfram chỉ ra trên hình 7.5.



Hình 7.5. Giản đồ pha của Mo - Re và W – Re.

7.1.3.2. Đặc điểm tương tác của kim loại khó chảy với tạp chất

Các kim loại khó chảy nói chung đều có ái lực hoá học rất lớn với các khí oxy, nitơ, hyđro, và với cacbon. Khi nhiệt độ tăng, ái lực hoá học này tăng theo.

Oxy tác dụng với kim loại khó chảy khá mạnh tạo ra màng oxyt. Oxy có khả năng tạo với kim loại khó chảy dung dịch rắn xen kẽ. Khả năng hoà tan oxy vào các kim loại khó chảy nói chung nhỏ. Vì vậy khi một lượng dù không lớn oxy có mặt trong kim loại khó chảy, đã làm xuất hiện pha oxyt phân bố theo biên giới hạt. Sự hoà tan oxy trong dung dịch rắn xen kẽ làm tăng độ cứng, độ bền, mođun đàn hồi nhưng làm giảm độ dẻo. Khi vượt quá giới hạn hoà tan, oxy gây ảnh hưởng rất xấu: làm giảm độ bền, độ dẻo của các kim loại khó chảy.

Hyđro bị kim loại khó chảy nhóm VB hấp thụ rất mạnh. Khi áp suất và nhiệt độ tăng xu hướng hấp thụ khí hyđro vào kim loại khó chảy cũng tăng lên. Trong kim loại khó chảy, hyđro tồn tại ở 2 dạng: pha xen kẽ hyđrit và dung dịch rắn. Hyđrit của kim loại khó chảy nhóm V A có dạng MeH ví dụ: VH, NbH, TaH v.v... Độ hoà tan của hyđro trong các kim loại khó chảy nhóm VA khá lớn. Trong khi đó, khả năng hấp thụ hyđro của kim loại khó chảy của nhóm VIA nhỏ hơn. Ở 1400^{0}C, độ hoà tan của các hyđro trong Ta, Nb, V là 1,0; 0,26 và 0,6%, còn trong Mo, W là 0,004 và 0,0001%. Molipđen ở nhiệt độ thường hầu như không tương tác với hyđro.

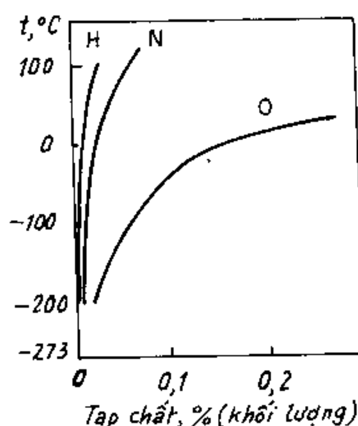
Hyđrit thường có độ bền, độ cứng không cao, phân bố thành các mạch nhỏ hình kim và gây ảnh hưởng rất xấu đến cơ lý tính của kim loại khó chảy.

Nitơ có thể tạo thành dung dịch rắn xen kẽ với các kim loại khó chảy nhóm VB và VIB. Độ hoà tan của ni tơ trong các dung dịch này khá nhỏ. Khi vượt quá giới hạn hoà tan, ni tơ tiết ra ở dạng pha xen kẽ nitrit MeN, Me_2N, Me_4N.

Cacbon có thể tồn tại trong các kim loại khó chảy ở dạng dung dịch rắn hoặc pha cacbit. Độ hoà tan của cacbon trong các kim loại khó chảy nhìn chung nhỏ, chẳng hạn V, Nb, Ta có thể hoà tan được một lượng cacbon lần lượt bằng 0,2; 0,02; 0,007%.

Cacbit của kim loại khó chảy là pha ổn định, có độ cứng, độ bền cao. Khi phân bố theo biên giới hạt chúng gây ảnh hưởng lớn đến tính chất của kim loại khó chảy.

Nói chung tạp chất xen kẽ trong kim loại khó chảy gây tác dụng xấu. Chúng làm tăng mạnh điện trở, giảm thấp độ dẫn nhiệt và gây nên giòn nguội. Khi có mặt, dù với hàm lượng nhỏ, các tạp chất này đều làm tăng nhiệt độ biến giòn của các kim loại khó chảy, (hình 7.6). Chẳng hạn khi tăng hàm lượng oxy trong molipđen từ 0,0001% lên 0,02%, nhiệt độ biến giòn cũng tăng từ -196°C đến 300°C, xem bảng 7.4.



Hình 7.6. Ảnh hưởng của tạp chất xen kẽ đến nhiệt độ giòn nguội của Nb.

Bảng 7.4. Ảnh hưởng của oxy đến nhiệt độ biến giòn của Mo

Loại molipđen	Hàm lượng oxy, % trọng lượng	Nhiệt độ giòn nguội, °C
Kỹ thuật	0,02	300
Sạch	0,002	25
Rất sạch	0,0001	-196

Cơ chế giòn nguội do tạp chất xen kẽ gây ra trong kim loại khó chảy có thể là một trong hai trường hợp sau:

Trước hết, các tạp chất hoà tan xen kẽ tương tác với lệch, tạo ra các dạng khí quyển khác nhau, ví dụ khí quyển cottrell, bao vây, cản trở sự chuyển động của lệch, dẫn tới thúc đẩy phá huỷ giòn

Nguyên nhân thứ hai gây giòn liên quan tới sự giảm yếu liên kết giữa các hạt. Điều này là do hình thành vùng cận biên giới giàu tạp chất xen kẽ, vùng thiên tích, hoặc là do pha xen kẽ tiết ra tạo thành mạng liên tục. Tổ chức này rất nhạy cảm với phá huỷ giòn.

Ngoài tác dụng nâng cao nhiệt độ biến giòn, tạp chất xen kẽ còn là nguyên nhân gây giòn thuận nghịch.

Thực chất của giòn thuận nghịch là sự tồn tại ở mỗi kim loại khó chảy một vùng nhiệt độ nguy hiểm, tại đấy các chỉ tiêu cơ tính a_K, δ, ψ xấp xỉ bằng không.

7.1.4. Nguyên tác hợp kim hoá kim loại khó chảy

Các chỉ tiêu cơ tính quan trọng của kim loại khó chảy ở 1095°C trình bày trong bảng 7.5

Bảng 7.5. Cơ tính của kim loại khó chảy ở 1095°C

Kim loại	σ_b, MPa	δ, %	ψ, %	σ_{100}^{1095}, MPa	$\sigma_{100}^{1095}/\gamma.g$, Km
W	239	-	-	155	k,8
Mo	176	71,0	79,0	84	0,82
Ta	119	43,0	-	35	0,21
Nb	77	34,0	100	30	0,35
V	50	40,0	-	-	-
Cr	70	100	-	27	0,36

Theo bảng này ta thấy: về độ bền, vonfram và molipđen tỏ ra ưu việt hơn cả, trong khi đó độ dẻo của chúng lại rất kém. Mục tiêu chủ yếu của hợp

kim hoá các kim loại khó chảy là làm tăng độ bền nóng, đồng thời làm tăng độ dẻo và tính công nghệ của chúng.

Như trên đã nêu, để tăng độ bền nóng, việc hợp kim hoá cần tuân theo các nguyên tắc sau:

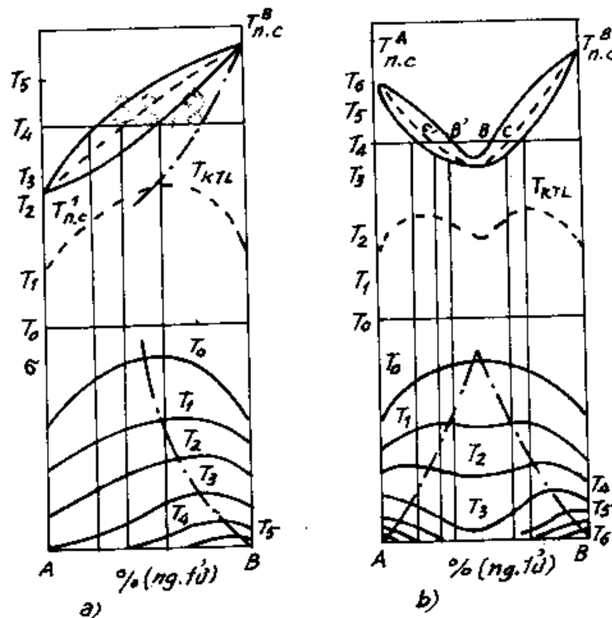
- Hoá bền dung dịch rắn bằng các nguyên tố có nhiệt độ chảy cao.

- Tạo ra các pha phân tán hoá bền ổn định nhiệt.

- Tạo ra ngay sau đúc các pha có độ cứng và ổn định nóng cao phân bố xung quanh hạt hoặc ở vùng giữa nhánh cây.

Bằng phương pháp hoá bền dung dịch rắn cơ tính có thể ổn định đến nhiệt độ 0,5 - 0,6T_{ch}.

Trên giản đồ hình 7.7 chỉ rõ chiều hướng biến đổi của độ bền nóng phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần.



Hình 7.7. Các đường đẳng nhiệt của độ bền nóng trong hệ hợp kim có độ hoà tan vô hạn ở trạng thái rắn.

Ở trường hợp thứ nhất hình 7.7a đường lỏng của giản đồ biến thiên đều đặn, khi tăng nhiệt độ, cực đại của độ bền dịch sang phía kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao.

Ở trường hợp thứ hai hình 7.7b đường lỏng của giản đồ pha có cực tiểu, khi nâng nhiệt độ, độ bền các hợp kim có thành phần lân cận cực tiểu đường lỏng giảm xuống.

Sự hoá bền dung dịch rắn xen kẽ trên cơ sở kim loại khó chảy là do sự xô lệch mạng không đối xứng và do sự bao vây lệch bởi các nguyên tử tạp chất. Độ chênh lệch đường kính đóng vai trò quan trọng quyết định hiệu quả hoá bền loại này. Nhược điểm của hoá bền dung dịch rắn là chỉ ổn định đến nhiệt độ hạn chế khoảng 0,5 - 0,6T_{ch}. Nhược điểm thứ hai liên quan với sự nâng cao nhiệt độ biến giòn kèm theo (trừ trường hợp Re). Do vậy, khả năng hoá bền dung dịch rắn bị hạn chế về hàm lượng. Để hoá bền ở vùng nhiệt độ cao hơn (> 0,5T_{ch}), cần phải dựa vào nguyên tắc nâng cao độ bền liên kết nguyên tử của kim loại nền. Để thực hiện điều này, cần hợp kim hoá kim loại khó chảy bằng các nguyên tố có nhiệt độ nóng chảy cao hơn, modun đàn hồi lớn hơn và có khả năng làm tăng số lượng điện tử (s + d).

Từ hình 7.8 thấy rằng Cr tuy có nhiệt độ chảy thấp hơn Nb nhưng có nồng độ điện tử cao hơn, làm tăng số lượng điện tử (s + d), tăng thêm thành phần liên kết ghép chung điện tử, do vậy làm tăng độ bền nóng của Nb. Tương tự như Cr, các nguyên tố Ir, Ru do làm tăng số điện tử (s + d) nên làm tăng độ bền nóng của Nb mặc dù nhiệt độ chảy thấp hơn.

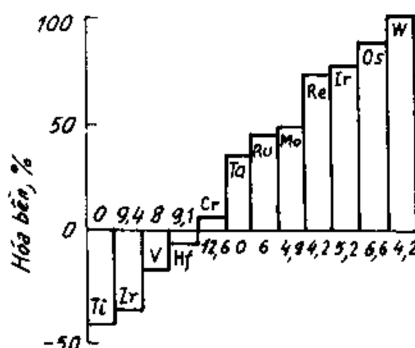
Suy cho cùng, sự tăng cường lực liên kết nguyên tử dẫn tới làm giảm sự linh động khuếch tán của chúng, qua đó ảnh hưởng đến các thông số bền nóng.

Các nguyên tố Ti, Zr, V, Hf, (hình 7.8), làm giảm nồng độ điện tử của Nb, giảm thành phần liên kết ghép chung điện tử, hạ thấp nhiệt độ nóng chảy, có độ linh động khuếch tán nguyên tử cao, vì vậy làm giảm độ bền nóng của nó.

Về nguyên tắc, nếu dùng pha phân tán để hoá bền, người ta có thể đạt được nhiệt độ làm việc ổn định của hợp kim khoảng (0,6÷0.7) T_{nc}.

Các pha hoá cứng thường gặp trong hợp kim khó chảy là: nitrit, oxyt, cacbit hoặc nitritcacbit, oxytcacbit, oxytnitritcacbit.

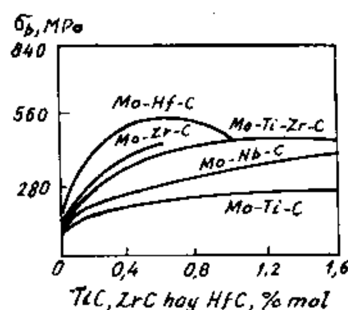
Các pha này có thể được tiết ra ngay trong hợp kim, do quá trình hoá già; chúng cũng có thể được đưa vào hợp kim trong quá trình phối liệu luyện kim bột.



Hình 7.8. Sự thay đổi thời gian phá huỷ của Nb khi hợp kim nó bằng 1% các nguyên tố khác nhau: thử độ bền lâu ở 1200^{0}C và σ = 140MPa hoá bền do W được quy định bằng 100%, số theo các cột chỉ yếu tố kích thước.

Trong số các pha khó chảy như oxyt, nitrit, cacbit thì cacbit nâng cao bền nóng của kim loại khó chảy hiệu quả nhất. Khi so sánh các cacbit khác loại trong một kim loại khó chảy nào đó, ví dụ Nb chẳng hạn, thì thấy rằng hiệu quả làm tăng bền nóng của cacbit tự nó (NbC) sẽ nhỏ hơn của cacbit đặc biệt MoC, TiC... Điều này liên quan với đặc tính khuếch tán, chi phối quá trình tích tụ, lớn lên của hai loại cacbit này. Để tích tụ, lớn lên, các phần tử cacbit tự nó chỉ cần các nguyên tử xen kẽ khuếch tán. Trong khi đó đối với cacbit đặc biệt đòi hỏi khuếch tán đồng thời cả nguyên tử hợp kim lẫn nguyên tử xen kẽ.

Từ hình (7.9) thấy rõ, ảnh hưởng của cacbit đến độ bền của molipđen tăng lên theo thứ tự: TiC, NbC, ZrC, HfC.



Hình 7.9. Ảnh hưởng của các cacbit đến độ bền của molipđen ở 1315°C.

Phương pháp hoá bền phân tán đảm bảo kết hợp tốt độ bền cao với nhiệt độ biến giòn thấp. Sử dụng cơ chế này cần chú ý giảm thiểu tạp chất xen kẽ phân bố theo biên giới hạt. Hiệu quả đạt được trong trường hợp này khá cao, cho phép tạo ra các hợp kim bền nóng làm việc tới nhiệt độ $0,7T_{ch}$.

Phương hướng nâng cao độ bền nóng bằng cách tạo pha ổn định sau khi kết tinh, tiết ra ở biên giới hạt đối với các kim loại khó chảy hiện chưa được ứng dụng.

Mục tiêu thứ hai của hợp kim hoá kim loại khó chảy là nhằm nâng cao độ dẻo và tính công nghệ của chúng.

Hợp kim hoá bằng các nguyên tố thích hợp sẽ có thể làm tăng độ hoà tan của tạp chất xen kẽ trong kim loại khó chảy như Cr, Mo, W. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, ứng với nồng độ điện tử khoảng từ 5,8 - 6 điện tử/nguyên tử, thì độ hoà tan của tạp chất xen kẽ cực tiểu. Như vậy, sử dụng các nguyên tố thuộc nhóm VIIB, VIII để hợp kim hoá vào các kim loại khó chảy nhóm VIB sẽ nâng cao nồng độ điện tử, mở rộng phạm vi hoà tan của tạp chất xen kẽ, do vậy làm giảm xu hướng nhạy cảm với giòn nguội.

Độ dẻo của Mo được cải thiện nhờ một lượng nhỏ các nguyên tố hợp kim như ziriconi (Zr), niobi (Nb), tantan (Ta) và các nguyên tố nhóm VIII (Ni, Fe, Os, Ru...).

Các nguyên tố này nâng cao độ dẻo, hạ thấp nhiệt độ biến giòn thông qua sự ngăn cản thiên tích tạp chất xen kẽ ra biên giới hạt.

Độ dẻo của các kim loại khó chảy nhạy cảm với giòn ngội có thể được nâng lên nhờ các nguyên tố hợp kim có ái lực với tạp chất xen kẽ mạnh hơn kim loại nền.

Trong trường hợp này, nền kim loại sẽ được giải phóng khỏi các tạp chất có hại. Như vậy, hợp kim hoá kim loại khó chảy bằng một lượng nhỏ ziriconi (Zr), titan (Ti), tantan (Ta), xeri (Ce), ittri (Ir), sẽ hạ thấp nhiệt độ biến giòn.

Chẳng hạn, đưa (5-10%) Ti vào các hợp kim trên cơ sở molipđen hoặc (10-20%)Ti vào các hợp kim trên cơ sở vanađi sẽ đảm bảo khả năng biến dạng nguội cũng như biến dạng nóng của chúng khá tốt.

Khi sử dụng các nguyên tố hợp kim để trung hoà ảnh hưởng của tạp chất xen kẽ, cần khống chế hàm lượng chính xác. Trường hợp dư thừa sẽ có hại, vì khi tan vào dung dịch rắn, các nguyên tố hợp kim sẽ nâng cao nhiệt độ biến giòn.

Người ta cũng có thể dùng biện pháp biến tính hoặc hợp kim hoá bằng các nguyên tố thích hợp có tác dung làm nhỏ hạt để nâng cao độ dẻo các hợp kim kim loại khó chảy. Nếu kết hợp tốt việc làm nhỏ hạt khi kết tinh với biến dạng dẻo ở nhiệt độ thấp, thì hiệu quả hạ thấp nhiệt độ biến giòn khá lớn.

Nguyên tố Re cải thiện tính dẻo các hợp kim Cr, Mo và W khá tốt. Ví dụ, 25 - 35% Re trong hợp kim Mo, W, sẽ làm độ dẻo của hợp kim này tăng lên đột ngột, đồng thời hạ thấp rất mạnh nhiệt độ biến giòn. Hiện tượng này đôi khi còn gọi là hiệu ứng Reni.

Sở dĩ Re có ảnh hưởng tốt đến độ dẻo, giảm thấp nhiệt độ biến giòn của kim loại khó chảy vì trước hết khi tồn tại trong molipđen và vanađi, nó gây ra song tinh. Khi song tinh xuất hiện sẽ kèm theo hình thành các hệ trượt mới, dẫn tới làm tăng độ dẻo. Re ngăn cản quá trình thiên tích tạp chất, đặc biệt là oxyt theo biên giới hạt. Pha MeReO phân bố phân tán chủ yếu ở bên trong hạt.

Tác dụng tốt nữa của Re thể hiện ở chỗ nó làm tăng giới hạn hoà tan của tạp chất trong dung dịch rắn. Do vậy Re làm giảm ảnh hưởng gây giòn nguội của các tạp chất này. Khi tương tác với các kim loại nhóm VIB, Re ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc nguyên tử, làm giảm bớt thành phần liên kết ghép chung điện tử, tăng thêm phần liên kết kim loại, yếu tố quan trọng làm tăng độ dẻo.

Ngoài những mục đích trên, trong một số trường hợp việc hợp kim hoá kim loại khó chảy còn để tạo ra các tính chất cần thiết theo yêu cầu của kỹ thuật, ví dụ tính siêu dẫn của hợp kim niobi, khả năng ổn định chống ăn mòn của vanađi...

7.1.5. Đặc điểm công nghệ sản xuất kim loại và hợp kim khó chảy

7.1.5.1. Đặc điểm chung của quy trình chế tạo các kim loại khó chảy

Các kim loại khó chảy ở trong quặng thường tồn tại với hàm lượng nhỏ.

Do vậy, sản xuất kim loại khó chảy phải trải qua nhiều quá trình phức tạp. Sau khi đã tuyển quặng và làm giàu, chế tạo kim loại khó chảy phải trải qua các giai đoạn sau:

1. Phân giải tinh quặng nhờ quá trình hoả luyện hoặc thuỷ luyện.

2. Tạo ra các hợp chất sạch.

3. Tạo ra kim loại khó chảy có độ sạch công nghiệp.

4. Tinh luyện để tiếp tục khử bỏ tạp chất, nâng độ tinh khiết cao thêm.

Các kim loại khó chảy thuộc nhóm kim loại hiếm, trữ lượng ít và phân bố phân tán trong vỏ trái đất. Do vậy trong kỹ thuật người ta chú ý nghiên cứu lưu trình công nghệ ngắn nhất, giảm bớt nguyên công để tránh mất mát.

Sản phẩm các kim loại nhận được thường ở dạng bột hoặc dạng xốp.

7.1.5.2. Đặc điểm công nghệ sản xuất bán thành phẩm từ kim loại khó chảy

Có nhiều phương pháp chế tạo bán thành phẩm từ kim loại và hợp kim khó chảy

a) Phương pháp luyện kim bột

Phương pháp này khắc phục những khó khăn liên quan tới nhiệt độ nóng chảy cao, sự tương tác với vật liệu làm khuôn và quá trình hấp thụ khí của kim loại khó chảy.

Nhược điểm của phương pháp luyện kim bột là kích thước chi tiết cần chế tạo bị giới hạn do những hạn chế của thiết bị.

b) Phương pháp luyện hồ quang

Quá trình luyện hồ quang tiến hành trong chân không. Kết quả của nó là có thể loại bỏ được phần lớn các oxyt cũng như các tạp chất khí và tạp chất dễ bay hơi khác.

Ngoài ra để nấu luyện hợp kim kim loại khó chảy người ta còn dùng phương pháp điện xỉ và các phương pháp tinh luyện khác.

Phụ thuộc vào từng kim loại, gia công biến dạng được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 500-1500°C.

Quá trình nung nóng được tiến hành trong môi trường bảo vệ để tránh xảy ra tương tác giữa phôi với tạp chất khí. Thiết bị để gia công áp lực kim loại khó chảy cần có công suất lớn.

Ngày nay, việc áp dụng kỹ thuật nuôi đơn tinh thể kim loại khó chảy đang được quan tâm, mở ra triển vọng áp dụng, khai thác triệt để tiềm năng quý giá của nhóm kim loại này trong thực tế.

Các chi tiết làm việc ở nhiệt độ cao chế tạo từ đơn tinh thể có ưu việt rất lớn về độ bền lâu và khả năng chống dão vì trong trường hợp này đã khắc phục hoàn toàn ảnh hưởng xấu của biên giới hạt.

Khó khăn chủ yếu của việc ứng dụng đơn tinh thể là sự phức tạp của kỹ thuật chế tạo ra chúng, giá thành sản phẩm quá cao.

7.2. CÁC KIM LOẠI VÀ HỢP KIM KHÓ CHẢY CÔNG NGHIỆP

7.2.1. Vanađi và hợp kim của vanađi

7.2.1.1 Vanađi

Trữ lượng của vanađi tương đương với trữ lượng của đồng, tức khoảng 0,015% trọng lượng của vỏ trái đất.

Các tính chất vật lý cơ bản của vanađi được trình bày trong bảng 7. 2.

Phụ thuộc vào phương pháp luyện, tức là vào độ sạch, chất lượng của vanađi rất khác nhau. Bằng phương pháp ion hoá hoặc luyện trong chân không, hàm lượng tạp chất xen kẽ được khử khá sạch: oxy còn khoảng 0,03 - 0,06%; nitơ - 0,005 ÷ 0,01%; cacbon - 0,01 ÷ 0,03%; hydro - 0,0001 ÷ 0,0026%.

Ở trạng thái tinh luyện này, vanađi có độ dẻo cao và độ bền tương đối nhỏ:

$\sigma_b = 221$ MPa; $\delta = 17\%$; $\psi = 75\%$

Ảnh hưởng của tạp chất đến tính chất của vanađi được trình bày trong bảng 7.6

Bảng 7. 6. Ảnh hưởng của tạp chất xen kẽ đến tính chất của vanađi

Hàm lượng tạp chất, % khối lượng			σ_b, MPa	δ, %	ψ, %	HV, kG/mm²
O_2	N_2	C				
0,012	0,0080	-	221	17	75	84
0,080	0,0400	0,050	385	32	72	150
0,044	0,0018	0,224	-	-	-	100
0,100	0,0500	0,060	462	38	82	172
0,090	0,0700	0,100	522	26	68	163
0,033	0,7000	-	-	-	-	431
0,180	0,1000	0,120	580	0	0	-
0,090	0,0800	0,250	587	10	25	-

Các tạp chất xen kẽ gây giòn nguội. Hydro nâng cao nhiệt độ biến giòn mạnh nhất, còn ảnh hưởng của nitơ, cacbon yếu hơn.

Cơ tính của vanađi phụ thuộc vào nhiệt độ thử trình bày trong bảng 7.7.

Từ số liệu của bảng 7.7 thấy rằng, vanađi giữ được độ bền khá cao đến nhiệt độ 450 °C và có thể làm việc tương đối tốt đến tận nhiệt độ 650 - 700 °C.

Kim loại này có tính ổn định hoá học cao trong các dung dịch axit và muối cũng như một số môi trường hoạt tính khác.Từ vanađi công nghiệp người ta sản xuất các bán thành phẩm dạng tấm, thanh, ống.

Vanađi được ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Vì thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhỏ nên vanađi có khả năng được ứng dụng trong các thiết bị của lò phản ứng hạt nhân.

Bảng 7.7. Cơ tính của vanađi ở các nhiệt độ khác nhau (ủ 1000 °C, 1h)

Nhiệt độ thử °C	σ_b, MPa	δ, %	Nhiệt độ thử, °C	σ_b, MPa	δ, %
-195	1081	3,4	627	176	37
-98	653	13	827	85	18
27	424	14	1027	54	37
227	352	6	1227	34	48
427	462	13			

7.2.1.2. Hợp kim vanađi

Vanađi được hợp kim hoá bằng các nguyên tố khác nhau như Ti, Zr, Nb, W. Thành phần, tính chất của một số hợp kim vanađi được trình bày trong bảng 7.8.

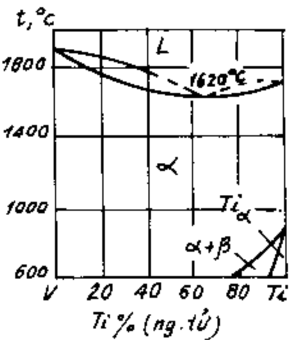
Trong hệ 2 cấu tử V - Ti, pha α có vùng tồn tại rất rộng, hình 7.10.

Ở nhiệt độ cao hơn 900°C, titan và vanađi hoà tan vô hạn vào nhau.

Hiện nay các hợp kim chứa 10 và 20%Ti được ứng dụng nhiều trong thực tế.

Bảng 7.8. Thành phần, tính chất của một số hợp kim vanadi

Hệ thống	Thành phần hợp kim, %	Cơ tính			
		σ_b, MPa	δ, %	Ψ, %	HV, kG/mm^2
V - Ti	1,0	697	0	0	232
	2,5	634	23	23	191
	5,0	522	27,5	76	172
	7,5	565	25	70	193
	10,0	653	27	67	194
V - Zr	1,0	348	34	52	118
	2,5	378	23	74	109
V - Nb	20	738	20	-	-
V - Nb - Ti	20Nb + 5Ti	1050	20	-	-
V - Ti - Al	40Ti + 5Al	945	23	26	



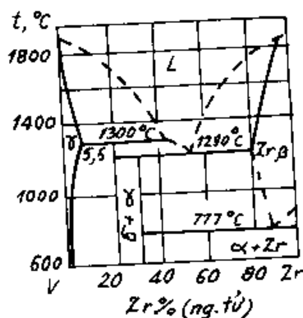
Hình 7.10. Giản đồ pha V - Ti

Các hợp kim này có tổ chức một pha, độ dẻo lớn và chịu gia công biến dạng tốt. Để tăng bền, ngoài titan, người ta có thể hợp kim hoá thêm Al và Nb.

Trên giản đồ pha V - Zr, hình 7.11, thấy rằng độ hoà tan của Zr trong α khá nhỏ. Ở 500°C nó đạt giá trị khoảng 3 - 5%.

Vượt quá giới hạn hoà tan, từ α tiết ra ZrV_2 làm giòn hợp kim. Vì vậy hàm lượng Zr trong hợp kim V thường nhỏ (< 2,5%).

Vanađi và niobi hoà tan vô hạn vào nhau. Các hợp kim V - Nb trong công nghiệp thường chứa khoảng 20%Nb. Để tăng bền, người ta có thể hợp kim hoá thêm Ti, (bảng 7.8).



Hình 7.11. Giản đồ pha V - Zr.

Các hợp kim vanađi ứng dụng trong lò phản ứng hạt nhân thường được hợp kim hoá bằng những nguyên tố vừa có tác dụng cải thiện cơ tính, vừa nâng cao khả năng chống ăn mòn và có thiết diện ngang hấp thụ notron nhiệt nhỏ, ví dụ Ti, Al, Nb...

Để cải thiện tính siêu dẫn của vanađi, người ta ứng dụng các nguyên tố hợp kim như gali, silic và titan.

7.2.2. Niobi và hợp kim niobi

7.2.2.1. Niobi và tính chất của nó

Niobi có tổng hợp các tính chất cơ, lý, hoá và tính công nghệ tốt. Nó là vật liệu kết cấu có nhiều triển vọng.

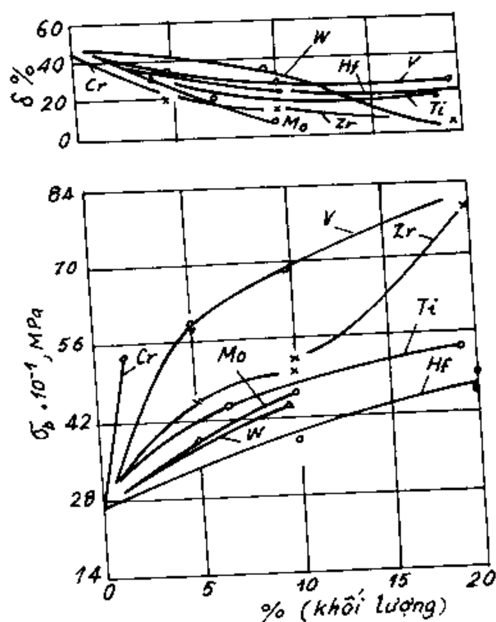
Một số tính chất vật lý quan trọng của Nb được trình bày trong bảng 7. 2.

So với các kim loại khó chảy khác như V, Mo, Ta, Nb có khối lượng riêng nhỏ hơn.

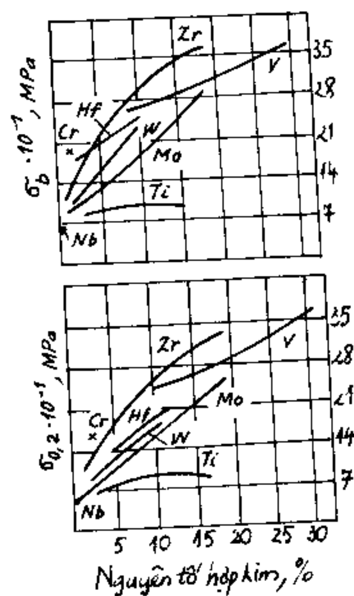
Cơ tính của Nb ở nhiệt độ thường phụ thuộc nhiều vào độ sạch của nó.

Nitơ, oxy làm tăng bền Nb khá mạnh; ảnh hưởng của cacbon không đáng kể.

Khi độ sạch cao, nhiệt độ biến giòn của Nb khá thấp, khoảng 196°C. Ảnh hưởng của hydro và nitơ đến nhiệt độ biến giòn của Nb khá mạnh.



Hình 7.12. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến cơ tính của Nb ở nhiệt độ thường.



Hình 7.13. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến cơ tính của Nb ở 1095°C.

Sau biến dạng dẻo, niobi bị hoá bền. Kết tinh lại của Nb với độ sạch cao sau biến dạng dẻo bắt đầu xảy ra ở khoảng 930 - 940°C. Nb với độ sạch kỹ thuật kết tinh lại ở nhiệt độ cao hơn, khoảng 1050 - 1150°C.

Vì độ bền tương đối nhỏ, Nb kỹ thuật được ứng dụng rất hạn chế làm vật liệu kết cấu.

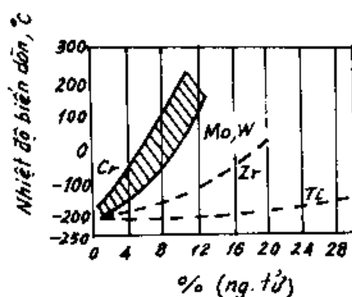
7.2.2.2. Hợp kim niobi

Để hợp kim hoá niobi, người ta thường sử dụng các nguyên tố sau: W, Mo, Zr, Ti, Hf, V, Ta.

Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến cơ tính của niobi ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao, trình bày trên các đồ thị hình 7.12. và 7.13.

Một trong những nhược điểm của niobi là tính đàn hồi nhỏ. Nhờ hợp kim hoá, người ta có thể nâng cao giá trị mođun đàn hồi của kim loại này.

Hầu hết các nguyên tố hợp kim làm tăng nhiệt độ biến giòn của niobi, riêng Ti gây ảnh hưởng không đáng kể, hình 7.14.



Hình 7.14. Ảnh hưởng đến nhiệt độ biến giòn của Nb.

Thành phần và ký hiệu một số hợp kim niobi cho trong bảng 7.9.

Các nguyên tố W, Mo, Zr nâng cao độ bền nóng của niobi theo cơ chế hoá bền dung dịch rắn. Còn cacbit ZrC, TaC, HfC vừa gây hoá bền phân tán vừa nâng cao độ bền nóng của kim loại này.

Từ bảng 7.9 thấy rằng tất cả các hợp kim niobi (đơn giản cũng như phức tạp) đều được xây dựng trên cơ sở các hệ:

Nb - Zr; Nb - W; Nb - Mo

Sau đây ta xét qua một số đặc điểm của các hệ hợp kim này.

Bảng 7.9. Thành phần, ký hiệu một số hợp kim Nb

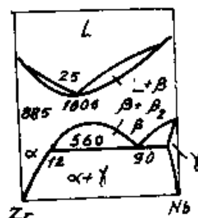
Hợp kim	Hàm lượng nguyên tố hợp kim, %			
	Mo	Zr	C	Nguyên tố khác
ВН-2	3,8 - 5,5	-	-	-
ВН-2А (ВН-2АЭ)	3,5 - 4,7	0,5 - 0,9	-	-
ВН-2АЭМ	6 - 8	0,5 - 0,9	0,05 - 0,09	-
ВН-3	4 - 5,2	0,8 - 1,2	0,08 - 0,16	-
ВН-4	8,5 - 10,5	1 - 2	0,25 - 0,4	0,03(La + Ce)
ВН-5А	5 - 7	0,5 - 0,95	0,08 - 0,15	0,03(La + Ce)
ВН-7	-	-	-	(3 - 7)Al; 40Ti
НБЦ	-	0,8 - 1,3	-	-
НБЦУ	-	1,0 - 1,4	0,08 - 0,12	-
НБ5В2МЦ	1,7 - 2,3	0,7 - 1,15	-	(4,5 - 5,5)W
НБ10В2МЦ	1,7 - 2,3	0,7 - 1,15	-	(9 - 11)W
НБ10В5МЦУ	4,5 - 5,7	1 - 1,5	0,09 - 0,15	(9,5 - 11,5)W

a) Hợp kim hệ Nb - Zr

Giản đồ pha Nb - Zr trình bày trên hình 7.15. Thù hình Zr_β hoà tan vô hạn vào niobi, còn Zr_α và Nb chỉ hoà tan có hạn vào nhau. Tại nhiệt độ 560°C có phản ứng cùng tích

$$\beta_1 + \beta_2 = [\alpha + \beta] \qquad (7.1)$$

Độ hoà tan của Zr trong Nb ở nhiệt độ cùng tích (560°C) là 13%.



Hình 7.15. Giản đồ pha Nb – Zr.

Hợp kim FS-80 với 1%Zr và NC-21 với 10%Zr (sản phẩm của Hoa Kỳ) có tổ chức một pha dung dịch rắn.

Khi tăng hàm lượng Zn quá 10%, độ dẻo của hợp kim bị giảm xuống nhanh.

Trên cơ sở hệ Nb - Zr, người ta đưa thêm Ti tạo ra hệ hợp kim ba cấu tử Nb - Zr - Ti.

Cơ tính một số hợp kim Nb trình bày trong bảng 7.10.

Bảng 7.10. Cơ tính của hợp kim niobi đã kết tinh lại phụ thuộc vào nhiệt độ thử

Hợp kim	Bán thành phẩm	Cơ tính ở nhiệt độ, °C						
		20		1100			1200	
		σ_b, MPa	δ, %	σ_b, MPa	δ, %	σ_{100}, MPa	σ_b, MPa	δ, %
BH-2	Thỏi ép	750	18 - 28	-	-	-	190	50
BH-2A	Tấm cán	850	4 - 5	450	10	130	300	12
BH-2AЭM	Tấm cán	800	4 - 5	450	10	-	300	12
BH-3	Thỏi ép	775	16 - 20	450	21 - 24	160	270	26
BH-4	Thỏi ép,ủ	810	16	700	-	280	550	15
BH-5A	Tấm KTL	600	25 - 29	340	12 - 14	160	-	-

Từ những hợp kim này, người ta chế tạo các bán thành phẩm dạng tấm, ống, thỏi.

b) Hợp kim hệ Nb - Ta

Tantan hoà tan vô hạn vào niobi. Hợp kim hệ Nb - Ta có tổ chức một pha, do vậy độ dẻo và tính chống ăn mòn rất tốt. Trong nhiều môi trường hoạt tính, nó tỏ ra ổn định hơn hẳn Ta nguyên chất.

Để tăng bền, người ta hợp kim hoá thêm một lượng nhỏ Zr.

Các hợp kim hệ Nb - Ta được ứng dụng trong công nghiệp hoá học và kỹ thuật điện.

c) Hợp kim hệ Nb - W

Nb và W hoà tan vô hạn vào nhau. Khi tan trong niobi, vonfram có tác dụng nâng cao nhiệt độ kết tinh lại, nâng cao độ bền và độ bền nóng của kim loại này. Tuy vậy hàm lượng của vonfram không nên vượt quá 6% vì khi ấy, nhiệt độ biến giòn của hợp kim sẽ nâng lên khá cao.

Ngoài W, người ta có thể hợp kim hoá thêm các nguyên tố Zr, Ti.

Zr gây hoá bền do tạo pha phân tán biến cứng W_2Zr. Ngoài ra Zr còn có ảnh hưởng tốt đến khả năng ổn định chống ăn mòn của hợp kim niobi - vonfram.

Ti có tác dụng tăng bền, đồng thời nâng cao tính ổn định nóng của hợp kim hệ Nb - W.

Cacbon cải thiện độ bền nóng của Nb thông qua pha cacbit -pha xen kẽ trên cơ sở kim loại khó chảy có tính ổn định cao. Nếu pha này phân bố phân tán sẽ có tác dụng tăng bền đồng thời tăng độ bền nóng của hợp kim lên.

Để phát huy tác dụng tốt của cacbon, cần phải khử bỏ triệt để các tạp chất xen kẽ như nitơ, oxy.

Các hợp kim chứa cacbon loại này phải được nhiệt luyện theo chế độ tối ưu để đạt hiệu quả hoá bền phân tán lớn.

Hợp kim niobi có thể làm việc đến nhiệt độ khá cao khoảng 1000 - 1100°C.

Ngoài các hợp kim có độ bền nóng và ổn định nóng cao, cần phải chú ý tới các hợp kim niobi siêu dẫn.

Những hợp kim siêu dẫn đã được nghiên cứu và ứng dụng dựa trên các hệ Nb - Zr, Nb - Ti và Nb - Zr - Ti.

Hàm lượng Zr trong các hợp kim niobi siêu dẫn thường dao động trong khoảng từ 25% đến 33%, còn Ti trong khoảng 20% đến 40%.

Nhìn chung, hợp kim niobi được ứng dụng trong nhiều ngành kỹ thuật hiện đại: hàng không vũ trụ, kỹ thuật điện tử, chế tạo máy và hoá chất.

7.2.3. Tantan và hợp kim của tantan

7.2.3.1. Tantan và tính chất của nó

So với niobi, tantan hiếm hơn. Trữ lượng của tantan chỉ bằng khoảng 1 phần 70 của niobi. Tantan có nhiều tính chất quý giá và trở thành vật liệu quan trọng không gì có thể thay thế được trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật mới.

Những tính chất vật lý điển hình của tantan được trình bày trong bảng 7.2.

Tính chất của tantan phụ thuộc rất mạnh vào hàm lượng tạp chất xen kẽ. Oxy là nguyênt tố ảnh hưởng mạnh nhất.

Tantan hấp thụ khí và bị oxy hoá khá mạnh bắt đầu từ nhiệt độ $200 \div 300^oC$.

Độ bền, độ dẻo của tantan khá lớn, khả năng ổn định chống ăn mòn của nó khá cao. Đặc biệt lớp oxyt tạo thành trên bề mặt tantan có các tính chất vật lý quý.

Do những đặc điểm này, tantan được ứng dụng trong các lĩnh vực kỹ thuật hiện đại.

Ngành kỹ thuật điện tử ứng dụng tantan làm các linh kiện như tụ điện, các loại chỉnh lưu, những chi tiết khác nhau của đèn điện tử v.v.

Do tính ổn định cao, không tương tác với các dịch thể của cơ thể sống tantan được dùng như một vật liệu rất quý giá trong giải phẫu. Từ tantan người ta chế tạo các kẹp xương sọ, làm các dây nối thần kinh v.v.

Trong công nghiệp hoá học, tantan được dùng chế tạo các chi tiết đặc biệt quan trọng có tuổi thọ lớn.

7.2.3.2. Hợp kim của tantan

Nhược điểm của tantan kỹ thuật là độ bền riêng nhỏ, quy trình thải bền xảy ra khá mạnh khi nung lên nhiệt độ cao.

Mục đích của hợp kim hoá là tăng độ bền và độ bền nóng.

Các nguyên tố hợp kim thường dùng trong tantan là W, Mo, Nb, V, Hf, Zr và Re.

Hầu hết các hợp kim Ta đều được tạo ra trên cơ sở hai hệ cơ bản Ta - W và Ta - Nb.

a) Hệ Ta - W

Vonfram có tác dụng hoá bền, nâng cao modun đàn hồi và độ bền nóng của Ta. Hợp kim với 10%W có độ bền lâu ở 1316°C khá cao:

$$\sigma_{100}^{1316} = 197 \text{MPa}$$

Để tăng độ bền nóng, người ta hợp kim hoá thêm các nguyên tố như Zr, Hf và Mo.

b) Hệ Ta - Nb

Các hợp kim hệ Ta - Nb có tính chống ăn mòn cao. Nhiều hợp kim họ này có thể thay thế cho tantan nguyên chất hiếm, quý.

Nhược điểm của các hợp kim họ Ta - Nb là độ bền nóng không cao. Để cải thiện tính chất này, người ta thường hợp kim hoá thêm V, Hf v.v..

7.2.4. Crom và hợp kim crom

7.2.4.1. Crom và tính chất của nó

Crom là kim loại chuyển tiếp nhóm VIB. Nó là nguyên tố hợp kim không thể thiếu được để tạo ra các loại thép và hợp kim chống gỉ.

Các hợp kim trên cơ sở crom ngày càng được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi.

Một số tính chất vật lý quan trọng của crom được trình bày trong bảng 7.2.

Crom là kim loại phản sắt từ. Đặc tính quan trọng nhất của crom là tính ổn định hoá học cao.

Trong nhiều môi trường axit, crom có khả năng tạo màng thụ động và trở nên rất ổn định.

Tính ổn định nhiệt của crom rất cao. Màng oxyt tạo ra trên bề mặt crom có tính bảo vệ tốt. Ở 1200°C crom tỏ ra ổn định hơn cả W, Mo, Nb và Ta. Cơ tính của crom, đặc biệt là độ dẻo phụ thuộc mạnh vào hàm lượng tạp chất xen kẽ trong nó.

Crom với độ tinh khiết bình thường rất giòn. Ngược lại khi luyện vùng, độ dẻo của crom trở nên khá cao, $\psi = 40\%$.

Nhiệt độ biến giòn của crom cao và phụ thuộc rất mạnh vào tạp chất.

Crom kỹ thuật có nhiệt độ biến giòn ở khoảng 250 ÷ 50°C.

Nitơ, oxy, hydro và cacbon là các tạp chất gây ảnh hưởng mạnh đến tính chất của crom.

Trong số các tạp chất xen kẽ này, nitơ là nguyên tố có hại nhất. Hàm lượng cho phép của nitơ trong crom là 0,002 - 0,003%.

Sau nitơ, cacbon là nguyên tố gây ảnh hưởng rất mạnh đến tính giòn của crom.

Crom tác dụng với cacbon có thể tạo ra ba loại cacbit $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 và Cr_3C. Khi cacbit tồn tại ở dạng mạng, phân bố theo biên giới hạt, sẽ làm hợp kim nhạy cảm với phá huỷ giòn.

Hàm lượng cho phép của cacbon trong crom khoảng 0,015%.

7.2.4.2. Hợp kim crom

Hợp kim crom chia thành 2 nhóm: nhóm hợp kim thấp và nhóm hợp kim cao.

Nhóm hợp kim cao lại được phân thành nhóm có độ dẻo nhỏ và nhóm có độ dẻo lớn.

Thành phần hoá học và cơ tính của một số hợp kim crom điển hình trình bày trong bảng 7.11 và 7.12.

Các nguyên tố hợp kim chủ yếu của crom là Ti, V, Zr, Y, Hf, W, Ni.

Về nguyên tắc, để đảm bảo các tính chất hoá lý, cần khống chế hàm lượng nguyên tố đưa vào sao cho hợp kim nhận được có tổ chức một pha dung dịch rắn, đồng đều.

Hiện tượng giòn nguội của crom chủ yếu do sự tạo thành khí quyển Cottrell.

Bảng 7.11. Thành phần, ký hiệu một số hợp kim crom

Nước s.xuất	Hợp kim	Hàm lượng các nguyên tố (crom còn lại), %					
		Ti	V	Y	Zr	Hf	Ngtố khác
Hợp kim dẻo, độ hợp kim hoá thấp							
Mỹ	11	0,5	-	-	-	-	-
Mỹ	2	-	-	-	-	-	0,2Ta
LBNga	BX1	-	-	-	-	-	0,02C,0,04N_2
LBNga	BX1 И	-	-	0,3 - 1,0	-	-	-
LBNga	BX2	0,1 - 0,2	0,1 - 0,35	-	-	-	-
LBNga	BX2 И	0,1 - 0,2	0,1 - 0,35	0,3 - 1,0	-	-	-
Hợp kim hoá cao có độ dẻo nhỏ							
Mỹ	M140	0,10	-	1	0,2	0,3	-
Mỹ	M142	2,40	-	-	0,35	0,32	-
Mỹ	M146	2,60	-	-	0,45	0,55	-
Hợp kim hoá cao độ dẻo cao							
LBNga	BX4	0,20	0,30				32Ni, 1,5W

Để khử tác hại của nitơ, oxy, cacbon người ta dùng các nguyên tố Zr, Hf, V, La, Nb, Ta, Ti.

Những nguyên tố này đẩy tạp chất xen kẽ ra khỏi dung dịch rắn và tạo ra các pha nitrit, cacbit, oxyt v.v...

Sự phân bố đồng đều các pha này trong hợp kim crom gây ảnh hưởng tốt đến độ bền nóng.

Để nâng cao độ dẻo của crom, có thể dùng niken. Niken hoà tan vào crom với lượng khá lớn và làm tăng độ dẻo.

Bảng 7.12. Cơ tính một số hợp kim crom

Hợp kim	Nhiệt độ	Cơ tính			
		σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	a_K, kGm/cm^2
BX1	20	300	190	5	0,1
	800	200	100	60	7,0
	1000	80	40	80	3
	1200	35	15	30	2,5
	1500	13	-	20	2,0
BX2	20	350	25	5	0,1
	800	300	20	20	6,0
	1000	250	104	30	3,0
	1200	130	-	40	2,5
	1500	20	-	50	2,0
BX4	20	1000	850	8	0,5
	800	550	290	10	3,0
	1000	240	90	12	3,5
	1200	50	-	-	3,5

Dưới đây trình bày tính chất một số hợp kim crom cụ thể:

a) Hợp kim BXl (crom kỹ thuật). Trong thành phần của BXl có các tạp chất xen kẽ oxy, nitơ và cacbon.

Hợp kim có tổ chức 1 pha, theo biên giới hạt có lẫn các phần tử nitrit, oxyt, cacbit v.v...

BX1 bị oxy hoá mạnh ở nhiệt độ trên 1000°C. Khi làm việc lâu ở nhiệt độ trên 700°C nó trở nên giòn vì hấp thụ nitơ.

b) Hợp kim BX1 И

Khác với BX1, hợp kim này có thêm 0,3 - 1%Y. Nguyên tố Y đưa vào gây hai tác dụng tốt:

- Trước hết nó khử sạch các tạp chất xen kẽ, nâng cao độ dẻo.
- Sau đó nó tạo ra màng oxyt bền, sít chặt, có tác dụng bảo vệ chống oxy hoá và thấm nitơ từ ngoài vào.

Với hàm lượng Y tương đối lớn (khoảng 1%) độ dẻo của crom được cải thiện rõ rệt.

Các hợp kim BX1 và BX1 И có tính ổn định chống ăn mòn cao trong môi trường axit, đồng thời có độ bền nóng và khả năng ổn định chống oxy hoá tốt. Bởi vậy chúng có thể làm việc lâu dài ở 1100 - 1150°C trong môi trường oxy hoá. Nếu thời gian ngắn, nhiệt độ làm việc có thể nâng cao lên tới 1500°C

c) Hợp kim BX2 và BX2 И

Các hợp kim này thuộc hệ Cr - Ti - V

Độ hoà tan của Ti và V trong Cr giảm dần theo nhiệt độ. Ở nhiệt độ thường, đại lượng này có giá trị không đáng kể.

Hàm lượng Ti và V trong BX2 và BX2 И đều nhỏ hơn giới hạn hoà tan. Do vậy, tổ chức của các hợp kim này chỉ có một pha α.

Tác dụng quan trọng của Ti và V là nâng cao độ bền nóng của crom.

Các hợp kim BX2 và BX2 И có cơ tính tương đối cao được ứng dụng để chế tạo các chi tiết chịu tải trọng lớn, làm việc ở vùng nhiệt độ tương đương với các hợp kim BX1 và BX1 И.

d) Hợp kim BX4

BX4 là hợp kim dạng nicrom với hàm lượng niken cao. Hàm lượng các nguyên tố Ti, V, W đều nhỏ hơn độ hoà tan cho phép trong dung dịch rắn.

Tổ chức của BX4 chỉ có một pha dung dịch rắn với thành phần phức tạp.

Các nguyên tố hợp kim, đặc biệt là niken có tác dụng hoá bền mạnh, đồng thời làm tăng độ dẻo.

So với crom, giới hạn bền của BX4 ở nhiệt độ thường cao hơn 3 lần, giới hạn chảy hơn 4 lần. Độ dãn dài, độ co thắt độ dai va đập đều tăng lên. Hợp kim BX4 so với BX2 và BX2 И có độ bền nóng thấp hơn.

BX4 được ứng dụng làm các chi tiết chịu tải trọng nhẹ và trung bình làm việc lâu dài ở 1000°C hoặc trong thời gian ngắn ở 1300°C.

So với thép và hợp kim niken bền nóng, các hợp kim crom tỏ ra có chất lượng cao hơn.

7.2.5. Molipđen và các hợp kim molipđen

7.2.5.1. Molipđen và tính chất của nó

Molipđen là kim loại khó chảy được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành kỹ thuật truyền thống và hiện đại như hàng không, vô tuyến điện tử, luyện kim và một số lĩnh vực khác.

Một số tính chất vật lý quan trọng của Mo trình bày trong bảng 7. 2

Nhiệt độ nóng chảy của molipđen cao, do đó nó có độ bền nóng khá lớn, tính đàn hồi tốt và hệ số dãn nở nhiệt nhỏ.

Molipđen có khả năng ổn định chống ăn mòn trong môi trường axit, trong kim loại kiềm nóng chảy và trong khí quyển.

Các tạp chất xen kẽ như oxy, nitơ, hyđro gây ảnh hưởng mạnh đến tính chất của molipđen.

Phụ thuộc vào lượng tạp chất, trạng thái bề mặt mẫu và điều kiện thử, nhiệt độ biến giòn của molipđen dao động từ –73°C đến 480°C.

Giới hạn bền của molipđen có giá trị khoảng 450 ÷ 800 MPa, độ dãn dài δ khoảng 25 ÷ 0%.

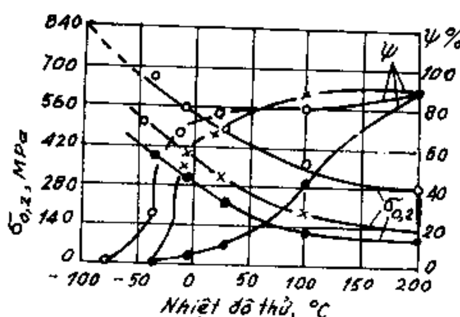
Oxy là tạp chất ảnh hưởng mạnh nhất đến nhiệt độ biến giòn của molipđen. Hàm lượng cho phép của oxy trong kim loại này là 0,0001%.

Để khử tác hại của oxy trong dung dịch rắn xen kẽ, người ta hợp kim hoá thêm các nguyên tố Zr, Hf, Ti và Nb.

Độ hạt và tổ chức thỏi đúc ảnh hưởng rất mạnh đến cơ tính của molipđen.

Tổ chức hạt nhỏ, đều sẽ có độ bền, độ dẻo cao và nhiệt độ biến giòn thấp.

Trên hình 7.16 trình bày mối quan hệ giữa kích thước hạt với cơ tính của Mo ở các nhiệt độ khác nhau. Từ hình vẽ thấy rằng với kích thước hạt lớn (50 hạt/mm^2) nhiệt độ biến giòn của Mo khoảng 20°C, còn với kích thước hạt nhỏ (100 hạt/mm^2), nhiệt độ biến giòn hạ thấp xuống khoảng -40°C.



Hình 7.16. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến cơ tính của Mo.

Như vậy một trong những phương hướng quan trọng nâng cao chất lượng thỏi đúc molipđen là tạo ra tổ chức hạt nhỏ, đều dặn, không có thiên tích.

Thực hiện mục đích này, khi kết tinh molipđen, người ta thường thêm các phần tử cacbit, nitrit hoặc borit làm tâm mầm ký sinh.

Molipđen được dùng nhiều trong công nghiệp điện tử, làm linh kiện đèn, chế tạo rađa, dùng trong tên lửa và trong lò phản ứng hạt nhân.

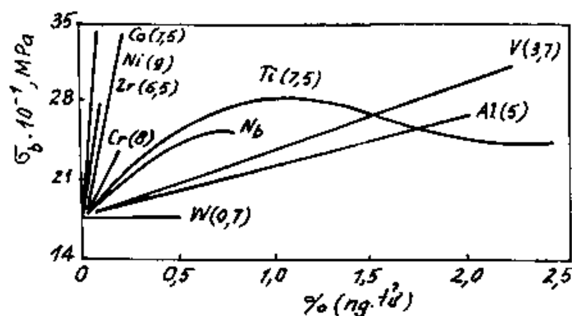
7.2.5.2. Hợp kim molipđen

Mục đích của hợp kim hoá molipđen là tăng độ bền nóng và độ dẻo.

Với hàm lượng nhỏ, các nguyên tố Ti, Zr, Nb, V có tác dụng khử tác hại của các tạp chất xen kẽ như oxy, hyđro, cacbon, làm giảm độ bền tăng độ dẻo, dai của Mo.

Các nguyên tố hợp kim này, khi tồn tại trong dung dịch rắn thay thế sẽ làm tăng bền hợp kim như chỉ ra trên hình 7.17.

Hình 7.18 chỉ rõ mức độ ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim đến nhiệt độ kết tinh lại của Mo.



Hình 7.17. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến cơ tính của Mo ở 870°C.

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, sự chênh lệch bán kính ΔR giữa nguyên tử nguyên tố hợp kim với Mo càng lớn, hiệu ứng nâng cao nhiệt độ kết tinh lại của Mo càng mạnh.

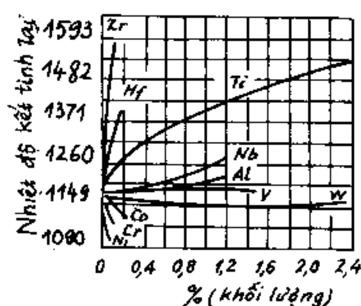
Vonfram ít ảnh hưởng đến nhiệt độ kết tinh lại của molipđen. Chính vì vậy nó cũng ít ảnh hưởng đến độ bền tức thời ở nhiệt độ thấp và độ bền nóng của hợp kim molipđen.

Tuy vậy, vonfram gây ảnh hưởng rất tốt đến độ bền lâu của hợp kim molipđen như chỉ ra trên hình 7.18.

Người ta cho rằng, sở dĩ vonfram nâng cao độ bền lâu của molipđen vì sự có mặt của nguyên tố này làm giảm hệ số khuếch tán của các nguyên tố trong hệ thống.

Reni ngoài tác dụng khử tạp chất xen kẽ còn gây hoá bền, nâng cao nhiệt độ kết tinh lại, giảm tính nhạy cảm với giòn nguội của Mo.

Các nguyên tố Zr, Ti, Hf thúc đẩy hoá bền Mo cả ở nhiệt độ thường và ở nhiệt độ cao do tạo ra pha hoá bền. Mỗi nguyên tố hợp kim gây hoá bền và làm tăng độ bền nóng của molipđen, ở một hàm lượng tới hạn tương ứng nào đó. Chẳng hạn đối với Ti, hàm lượng tới hạn này có giá trị khoảng 0,5%, (hình 7.19).

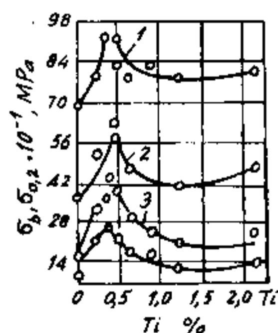


Hình 7.18. Ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim đến nhiệt độ kết tinh lại của Mo.

Khi hợp kim hoá molipđen bằng đồng thời các nguyên tố kim loại khó chảy nhóm IVB và cacbon, sẽ nhận được các hợp kim có khả năng hoá bền phân tán.

Bảng 7.13. Thành phần, ký hiệu và tính chất của một số hợp kim molipđen thông dụng

Hợp kim	Nguyên tố hợp kim, %				Dạng bán thành phẩm	Cơ tính ở nhiệt độ, °C				
						20		1200		1400
	Ti	Zr	C	Nguyên tố khác		σ_b, MPa	δ, %	σ_b, MPa	δ, %	σ_b, MPa
МЧВП, ЦМ1	-	-	0,02-0,06	-	Tấm	640-700	-	200	-	100
TCM3	-	-	-	(0,03-0,1)Ni	Tấm	930	4	-	-	-
TCM4	-	0,15-0,25	0,02-0,04	(0,05-0,1)Ni	Thỏi	770	13	-	-	-
TCM7	-	-	≤0,005	0,35Ta; 0,01Fe	-	-	-	-	-	-
ЦМ10	-		0,001-0,008	0,06Al; 0,002B	-	-	-	100	-	50
ЦМ5	-	0,4-0,6	0,04-0,07	-	Thỏi	775	11,5	500	16	350
ЦМ6	-	0,1-0,2	≤0,004	0,002B	Thỏi	800	45	350	12	100
ЦМ-2А	0,07-0,3	0,07-0,15	≤0,004	-	Thỏi	800	20	220	18	100
ВМ-1	đến 0,4	0,08-0,25	≤0,01	-	Tấm	800	10	340	14	-
ВМ3	0,8-1,3	0,3-,06	0,25-0,50	(1-1,8)Nb	Thỏi	830	0	535	9	-
ЦМВ30	0,01-0,05	-	-	(26-33)W; 0,05Al; 0,002B	Thỏi	600	-	375	-	320
ЦМВ50	-	-	-	50W; 0,05Al; 0,002B	Thỏi	-	-	700	-	600
МР47ВП	–	–	–	47Re	Thỏi	1780	-	-	-	-



Hình 7.19. Ảnh hưởng của Ti đến độ bền hợp kim Mo - Ti sau ủ :
1 - ở 20°C; 2- ở 870°C; 3- giữ 100 giờ ở 870°C; 4- giữ 100 giờ ở 1090°C.

Hiệu quả hoá bền đạt được lớn nhất ứng với một hàm lượng cacbon hợp lý.

Vượt quá giới hạn này, hợp kim sẽ bị giòn do tạo ra cùng tinh.

Niken có tác dụng nâng cao giới hạn hoà tan của cacbit trong dung dịch rắn α. Mặt khác, niken phân bố chủ yếu ở vùng lân cận biên giới, ngăn cản quá trình khuếch tán của cacbon ra bên ngoài.

Chính vì vậy, hợp kim hoá thêm niken, cho phép nhận được tổ chức hợp lý, ngăn cản sự tạo mạng cácbit theo biên giới hạt, nâng cao độ dẻo, độ dai của molipđen.

Trong bảng 7.13 trình bày thành phần, ký hiệu và tính chất của một số hợp kim molipđen thông dụng.

7.2.6. Vonfram và hợp kim vonfram

7.2.6.1. Vonfram và tính chất của nó

Vonfram là kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao nhất trong số các kim loại khó chảy. Đây là một kim loại tổng hợp các tính chất cơ, lý khá đặc biệt.

Một số tính chất vật lý quan trọng của vonfram được trình bày trong bảng 7.2.

Do nhiệt độ nóng chảy rất cao, vonfram là kim loại quý để chế tạo các hợp kim bền nóng đặc biệt.

Bản thân vonfram đã là vật liệu chịu nóng tốt. Phụ thuộc vào độ sạch, giới hạn bền của vonfram dao động từ 500 ÷ 1400MPa. Độ dẻo của vonfram không lớn. Khi nhiệt độ tăng, độ dẻo của kim loại này tăng theo.

Nhiệt độ biến giòn của vonfram khá cao.

Các tạp chất xen kẽ gây ảnh hưởng rất mạnh đến tính chất của vonfram.

a) Cacbon

Cacbon hoà tan trong vonfram với hàm lượng nhỏ. Độ hoà tan của cacbon trong dung dịch rắn giảm dần theo nhiệt độ. Vượt quá giới hạn hoà tan, cacbon tiết ra ở dạng cacbit WC hoặc W_2C phân bố theo biên giới hạt. Tổ chức này làm giảm mạnh độ dẻo và tăng nhiệt độ biến giòn.

Ví dụ với hàm lượng 0,001%C, vonfram biến giòn ở nhiệt độ -198°C, khi tăng hàm lượng cacbon lên 0,7%, nhiệt độ biến giòn tăng lên 500°C.

b) Oxy

Oxy với hàm lượng nhỏ, tồn tại trong dung dịch rắn xen kẽ có tác dụng hoá bền vonfram.

Khi vượt quá giới hạn hoà tan, oxyt WO_2, WO_3 tiết ra, phân bố ở biên giới hạt, làm giảm độ dẻo, nâng cao xu hướng nhạy cảm với giòn nguội.

Nitơ và hyđro tạo với vonfram các hợp chất không bền, phân huỷ ở nhiệt độ thấp (ví dụ W_2N phân huỷ ở 400^0C, WN - ở 600^0C), do vậy ít ảnh hưởng đến tính chất của vonfram.

Vonfram có điện trở lớn, nhiệt độ nóng chảy cao, tính phát xạ điện tử mạnh v.v.. Các tính chất này làm cho vonfram trở thành vật liệu quý trong kỹ thuật điện và điện tử.

Vonfram là vật liệu có tác dụng bảo vệ chống bức xạ nơtron và bức xạ γ tốt nhất, vì thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt của nó rất lớn.

Nhược điểm của kim loại này là bị oxy hoá mạnh khi nung nóng và độ dẻo nhỏ ở nhiệt độ thường.

Để tránh nứt khi gia công áp lực vonfram, người ta phải nung phôi lên trên nhiệt độ biến giòn tức cao hơn $400 \div 500^0C$.

Vonfram bị hoá bền rất mạnh sau khi biến dạng. Chẳng hạn chuốt dây vonfram đường kính 0,635mm thành dây đường kính 0,025mm làm giới hạn bền tăng từ 1575MPa lên 4270MPa. Sau ủ kết tinh lại, vonfram có độ bền khoảng $1000 \div 1100$MPa.

7.2.6.2. Hợp kim vonfram

Mục đích của hợp kim hoá là nâng cao độ bền nóng và cải thiện tính công nghệ của vonfram.

Những nguyên tố hợp kim thông dụng của vonfram là Nb, Ta, Mo, Zr, Hf, Re, B, C...

Về mặt tổ chức, các hợp kim vonfram chia làm hai nhóm:

a) Các hợp kim có tổ chức một pha dung dịch rắn

b) Các hợp kim nhiều pha, hoá bền bằng pha biến cứng phân tán như cacbit, borit, oxyt...

Trong các hợp kim vonfram, hai hệ có nhiều triển vọng nhất là W - Re và W - Mo.

Re hoá bền W rất mạnh, đồng thời nâng cao nhiệt độ kết tinh lại và độ bền nóng.

Hợp kim W + 25%Re ở 1600^0C có độ bền nóng $\sigma_{100}^{1600} = 42$MPa.

Re hạ thấp nhiệt độ biến giòn của vonfram. Hợp kim W + 28%Re có nhiệt độ biến giòn thấp hơn nhiệt độ phòng.

Re nâng cao mođun đàn hồi và điện trở của W. Hợp kim vonfram với reni có tính hàn khá tốt.

Tác dụng của hợp kim hoá bằng Re chỉ có ý nghĩa ở vùng nhiệt độ $t < 1600^0C$.

Ở nhiệt độ cao hơn 1600^0C, độ bền của hợp kim W - Re trở nên thấp hơn độ bền của W kỹ thuật.

Molipđen hoá bền vonfram theo cơ chế hoà tan trong dung dịch rắn. Giữa hai nguyên tố này có thể tạo thành dung dịch rắn hoà tan vô hạn vào nhau.

Hợp kim chứa 15%Mo có độ bền nóng cao nhất. Molipđen gây tác dụng biến tính, làm nhỏ hạt W, do vậy cải thiện tính chất công nghệ của kim loại này.

Hợp kim vonfram phức tạp hệ W - Mo - Re với hàm lượng 15 ÷ 34%Mo, 25 ÷ 40%Re có độ bền nóng lớn và độ dẻo khá. Sau biến dạng, hợp kim hệ này đạt độ bền cao: σ_b = 3800 ÷ 4000MPa, trong khi độ dẻo và tính công nghệ khác vẫn tốt.

Nói chung các hợp kim vonfram ưu việt hơn W kim loại chỉ đến nhiệt độ 1400 ÷ 1900^{0}C. Vượt quá nhiệt độ này, W kim loại có độ bền nóng cao nhất.

Hợp kim hoá vonfram bằng các pha biến cứng phân tán ThO_2, (K_2O + SiO_2), (K_2O + SiO_2 + Al_2O_3), (K_2O + SiO_2 + ThO_2) cho phép giữ độ bền nóng khá cao đến 1900^{0}C.

Vonfram BT chứa 1 - 2%ThO_2 có độ bền nóng cao, tính phát xạ điện tử ổn định và mạnh, được dùng làm dây nung trong các bóng đèn.

Sau này người ta thay ThO_2 bằng oxyt tantan hoặc oxyt ittri, một mặt vẫn đảm bảo các tính chất của vật liệu làm dây nung, mặt khác tránh nguy hiểm do tính phóng xạ của ThO_2.

CHƯƠNG 8

VẬT LIỆU KIM LOẠI MÀU ĐẶC BIỆT

Các kim loại và hợp kim màu phong phú về chủng loại, đa dạng về tính chất, trong một số trường hợp ứng dụng, khó tìm được vật liệu thay thế tương đương như đã trình bày trong các phần trên.

Trong cuộc tìm kiếm không ngừng câu trả lời cho những yêu cầu "hóc búa" về các đặc tính kỹ thuật của thiết bị, máy móc công nghệ cao, đã dẫn tới sự ra đời của nhiều vật liệu mới, trong đó có các vật liệu kim loại màu đặc biệt.

Với khuôn khổ có hạn của chương này, chỉ có thể trình bày một vài vật liệu có cơ tính đặc biệt cao hoặc tổng hợp đồng thời cơ tính tốt với các tính chất vật lý đặc biệt, chẳng hạn như hiệu ứng nhớ hình.

8.1. BERILI VÀ HỢP KIM CỦA NÓ

8.1.1. Berili nguyên chất

Đặc điểm nổi bật của Be và hợp kim của nó là độ bền và modun đàn hồi riêng rất cao, vượt xa tất cả các kim loại khác và được xếp vào vị trí hàng đầu của vật liệu hàng không vũ trụ.

Berili được phát hiện năm 1799.

Ở trạng thái nguyên chất, berili có màu xám sáng. Trong bảng tuần hoàn Mendeleev, berili là nguyên tố kim loại với số thứ tự nguyên tố bằng 4, thuộc nhóm 2.

Nguyên tử lượng của Be rất nhỏ, bằng 9,01.

Berili có hai dạng thù hình: ở nhiệt độ dưới 1250°C là Be_α , kiểu mạng sáu phương xếp chặt, với tỷ số c/a = 1,5677; cao hơn 1250°C là Be_β, kiểu mạng lập phương tâm khối, A2.

Trong bảng 8.1. trình bày các thông số cơ bản về kim loại này.

Bảng 8.1. Các đặc tính cơ bản của Be

N°	Đặc tính	Đơn vị	Độ lớn
1	Nhiệt độ nóng chảy	°C	1284
2	Nhiệt độ chuyển biến thù hình Be_β (A2) $\rightleftharpoons$ Be_α (A3)	°C	1250
3	Nguyên tử lượng		9,01
4	Bán kính nguyên tử	nm	0,113
5	Khối lượng riêng	g/cm^3	1,845
6	Tỷ nhiệt	J/kg.K	2500
7	Mođun đàn hồi E	GPa	310
8	Hệ số dãn nở nhiệt $\alpha.10^6$	1/°C	12

8.1.1.1. Lý - hóa tính của berili

Tính dẫn điện, dẫn nhiệt của Be khá cao, xấp xỉ nhôm. Tỷ nhiệt của kim loại này bằng 2500 J/kg.K, lớn nhất trong số các kim loại, gấp 2,5 lần Al, 8 lần thép. Đặc trưng quý giá này được ứng dụng rất hiệu quả để chế tạo thiết bị, kết cấu bảo vệ chống lại ảnh hưởng của trường nhiệt độ. Berili rất nhẹ, tương đương với magie, khối lượng riêng của nó ở nhiệt độ 20°C bằng 1,548 g/cm^3. Thiết diện ngang hấp thụ nơtron nhiệt của Be nhỏ nhất so với các kim loại, ngược lại, thiết diện ngang tán xạ nơtron nhiệt của nó lại lớn nhất.

Berili thuộc nhóm kim loại thuận từ, ít hấp thụ tia X. Khả năng xuyên thấu của tia X qua Be lớn hơn khoảng 17 lần so với qua Al. Do khối lượng riêng nhỏ, mođun đàn hồi lớn, tốc độ truyền âm trong Be rất cao, bằng 12.600 m/s, lớn hơn trong thép khoảng 2,5 lần.

Tính ổn định chống ăn mòn của Be tương đối tốt. Giống như Al, khi tác dụng với oxy trong không khí, trên bề mặt Be tạo thành màng mỏng

oxyt. Do đặc điểm cấu trúc sít chặt, màng này có tác dụng bảo vệ, chống lại sự xâm nhập của oxy ở nhiệt độ thường và cả ở nhiệt độ khá cao. Chỉ ở vùng nhiệt độ trên 700°C mới bắt đầu xuất hiện dấu hiệu ăn mòn, và đến 1200°C quá trình oxy hóa Be sẽ xảy ra khá nhanh, thậm chí có thể bốc cháy.

Độ ẩm của không khí ảnh hưởng mạnh đến tính ổn định chống ăn mòn của Be trong khí quyển.

8.1.1.2. Cơ tính của berili

Berili là kim loại có độ bền và tính đàn hồi cao. Đặc biệt, kim loại này có độ bền riêng và modun đàn hồi riêng rất lớn, vượt xa các vật liệu kim loại bền nhất, (bảng 8.2).

Bảng 8.2. Độ bền và modun đàn hồi riêng của một số vật liệu

Vật liệu	σ_b, MPa	γ, g/cm^3	σ_b/γ, km	E/γ, km
Hợp kim magie MA10	430	1,8	24	2,3
Hợp kim nhôm B95	700	2,9	21	2,4
Hợp kim titan BT6	1500	4,5	22	2,6
Thép 03Ni18Co9M5T	1750	7,8	23	2,6
Berili	680	1,8	38	16,1

Độ bền và modun đàn hồi của berili phụ thuộc rất nhiều vào kích thước hạt và tạp chất.

Chính vì vậy trong biểu thức Hall Peach:

$$\sigma_{ch} = \sigma_0 + K.d^{-(1/2)}, \qquad (8.1)$$

trong đó : σ_0: giới hạn chảy khi hạt có kích thước vô cùng lớn;

d: đường kính trung bình của hạt;

hệ số K có giá trị biến đổi khá rộng từ 14 đến 29 MPa. mm^{-1}, phụ thuộc vào kích thước hạt và hàm lượng tạp chất.

Tuy có modun đàn hồi cao song khi va đập, berili và hợp kim của nó không phát tia lửa.

Berili sau biến dạng nguội, khi nung nóng sẽ bắt đầu kết tinh lại ở 700°C. Tuy vậy, quá trình này hầu như không làm thay đổi nhiều tổ chức textua do biến dạng tạo nên.

Bình thường, berili là kim loại giòn, có tính công nghệ kém. Tuy nhiên, khi luyện vùng nhằm khử triệt để tạp chất, berili lại thể hiện tính dẻo rất cao. Thí nghiệm cho thấy mẫu Be được luyện vùng sau 8 lần, ở 600 ÷ 700°C, với độ hạt trong khoảng 1÷3 μm có tính siêu dẻo; độ dãn dài tương đối khi đó đạt 300%, tốc độ biến dạng 10^{-4} 1/giây, độ nhạy cảm tốc độ của ứng suất chảy m = 0,5 ÷ 0,6.

Một lượng rất nhỏ tạp chất (≥ 0,1%) đã có thể hóa giòn berili.

Tính dẻo và sự nhạy cảm với tạp chất của Be phụ thuộc trực tiếp vào kích thước đường kính nguyên tử và cấu tạo mạng tinh thể của nó.

Đường kính nguyên tử của Be rất nhỏ, bằng: 0,226 nm. Sự chênh lệch quá lớn giữa đường kính nguyên tử của Be và các tạp chất, kết hợp với hiệu ứng hãm lệch, hóa bền khi tiết pha phân tán, làm tăng đột ngột tính giòn của Be. Độ dãn dài tương đối của bán thành phẩm sau đúc, cán theo phương pháp truyền thống bị giảm xuống trong khoảng nhiệt độ từ 400 ÷ 800°C. Nguyên nhân của hiện tượng bất thường này là do tạp chất.

8.1.2. Hợp kim berili

8.1.2.1. Tương tác của Be với nguyên tố hợp kim

Hai đặc điểm quan trọng của Be cần được chú ý khi hợp kim hóa, đó là bán kính nguyên tử của nó khá nhỏ, 0,113 nm và có chuyển biến thù hình ở nhiệt độ cao 1250°C.

Thù hình Be_β có kiểu mạng A2 tương đối dẻo tồn tại ở nhiệt độ cao. Hạ nhiệt độ chuyển biến thù hình xuống nhiệt độ phòng (≤ 20°C) để lợi dụng độ dẻo của Be_β là một mục tiêu của hợp kim hóa.

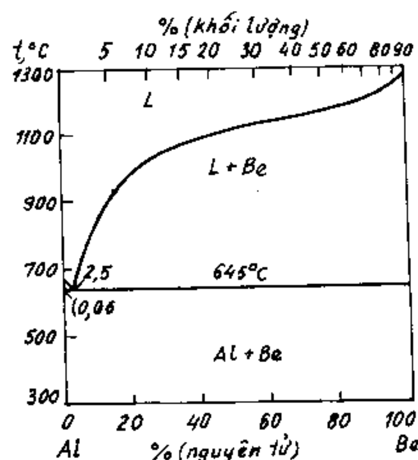
Các nguyên tố coban, đồng, đặc biệt là niken có tác dụng hạ thấp nhiệt độ chuyển biến $Be_\beta \leftrightarrows Be_\alpha$. Tuy vậy, mục tiêu hạ nhiệt độ chuyển biến này xuống tận nhiệt độ phòng vẫn là vấn đề chưa có lời giải.

Lưu giữ pha Be_β giả ổn định ở nhiệt độ thường là điều cực kỳ khó khăn. Ví dụ, trong hợp kim Be với Ni và Co, để nhận được pha β ổn định tại nhiệt độ phòng, cần phải nguội nhanh với tốc độ lớn khoảng 10^6 độ/giây.

Kỹ thuật hợp kim hóa berili tạo pha dung dịch rắn gặp phải trở ngại lớn đó là bán kính nguyên tử của kim loại này quá bé. Độ hòa tan của hầu hết các nguyên tố vào Be ở nhiệt độ cao rất nhỏ. Một số nguyên tố như Co, Ni, Cu, Au, Pd có thể hòa tan đáng kể vào Be. Nhưng khi hạ nhiệt độ, do độ hòa tan của các nguyên tố này giảm mạnh nên từ dung dịch rắn pha thứ hai tiết ra làm giòn Be.

8.1.2.2. Hợp kim berili công nghiệp

Nguyên tố hợp kim hóa vào Be được quan tâm và có triển vọng hơn cả là nhôm. Giản đồ pha hệ Be-Al có dạng như hình 8.1.



Hình 8.1. Giản đồ pha Al – Be.

Hai cấu tử hầu như không tan vào nhau và tạo cùng tinh ở nhiệt độ 645°C theo phản ứng:



$$L_{2.5\%Be} \Leftrightarrow (Be + Al) \qquad (8.2)$$

Các hợp kim với thành phần trong khoảng 20 ÷ 40% Al được quan tâm nghiên cứu và có nhiều triển vọng ứng dụng hơn cả. Tổ chức của các hợp kim này gồm hai pha: các phần tử Be cứng, giòn còn pha Al thì dẻo và mềm.

Mặc dù sự có mặt của nhôm làm giảm modun đàn hồi của Be, nhưng những hợp kim với hàm lượng 25 - 30% Al vẫn giữ được giá trị của modun đàn hồi E khá lớn, khoảng 220.000 ÷ 250.000 MPa. Với modun đàn hồi lớn như trên, các hợp kim Be - Al được xếp vào nhóm đầu bảng của các vật liệu kết cấu. Hợp kim với thành phần 62% Be + 38% Al có nhiều triển vọng ứng dụng trong công nghiệp. Các chỉ tiêu cơ tính của hợp kim này có thể đạt được: σ_b = 385 MPa, $\sigma_{0,2}$ = 300 MPa; δ = 7% và E = 189.000 MPa.

Để tăng cường cơ tính hợp kim Be - Al, có thể hợp kim hóa thêm Mg và kẽm.

8.1.3. Lĩnh vực ứng dụng

Berili có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật quan trọng nhờ các tính chất rất đặc biệt của nó.

Trong công nghiệp chế tạo lò phản ứng nguyên tử, Be là vật liệu rất triển vọng để chế tạo thanh làm chậm và thanh phản xạ nơtron nhiệt.

Các thanh hãm nơtron nhiệt từ berili là sản phẩm chất lượng cao vì chúng chỉ giảm tốc độ chứ không hấp thụ nơtron nhiệt

Berili là một trong số những vật liệu tốt nhất để chế tạo thanh phản xạ, có tác dụng phân bố đều nơtron nhiệt, giảm khối lượng tới hạn và tăng công suất của lò phản ứng nguyên tử.

Trong các thiết bị Röntgen, berili có thể ứng dụng rất tốt để chế tạo các cửa của ống phát tia. Kết quả quan trọng nhận được là cường độ tia Röntgen hầu như không bị ảnh hưởng vì hệ số hấp thụ tia Röntgen của Be rất nhỏ.

Trong một số dụng cụ quang học, berili được sử dụng làm nguồn phát nơtron.

Đối với công nghệ chế tạo máy bay và tên lửa, berili là vật liệu kết cấu có nhiều ưu điểm. Ở vùng nhiệt độ 430 ÷ 650°C berili vượt xa các vật liệu kết cấu khác về độ bền riêng. Đã có nhiều số liệu công bố, xác nhận chất lượng rất cao của các chi tiết như: chóp rẽ dòng của máy bay siêu âm, cần lái điều khiển.

Nhờ có modun đàn hồi cao mà tới biên độ rung của các chi tiết từ berili sẽ giảm đi khi chịu tải rung động. Điều này chính là ưu thế của berili so với các kim loại khác về phương diện bền mỏi. Tính chất này có ý nghĩa hết sức quan trọng khi ứng dụng hợp kim Be để chế tạo các chi tiết của máy bay siêu âm và vỏ bọc tên lửa điều khiển.

Tỷ nhiệt và độ dẫn nhiệt lớn kết hợp với nhiệt độ chảy cao làm cho Be trở thành vô cùng hiệu dụng trong ngành du hành vũ trụ, đặc biệt hiệu quả trong trường hợp ứng dụng vật liệu này để làm các màn chắn bảo vệ cách nhiệt cho các thiết bị vũ trụ khi đi vào lớp khí quyển dày đặc.

Khối lượng riêng nhỏ, độ bền và độ bền riêng cao là các chỉ tiêu rất cần thiết cho các chi tiết quay với tốc độ lớn. Khi hãm hoặc thay đổi gấp tốc độ, các chi tiết quay chế tạo từ Be chỉ cần tiêu tốn một năng lượng nhỏ. Độ nhạy điều khiển trong trường hợp này rất lớn. Trong kỹ thuật, Be được ứng dụng rất hiệu quả để chế tạo các hệ thống quán tính dẫn hướng.

Đặc điểm của Be khi được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột là tính ổn định tổ chức và kích thước rất cao theo thời gian. Đặc tính này làm cho Be trở thành vật liệu không thể thay thế trong kỹ thuật chế tạo các dụng cụ chính xác. Các chi tiết ẩm nghiệm của hệ thống định hướng và ổn định trong tên lửa, tầu vũ trụ, vệ tinh nhân tạo... được chế tạo từ chính vật liệu này.

Nếu sử dụng Be chế tạo các chi tiết trong tầu ngầm, ngư lôi... sẽ tạo khả năng tăng chiều sâu lặn và tải trọng khi thể tích bên trong của thiết bị như nhau.

8.2. VẬT LIỆU TRÊN CƠ SỞ PHA LIÊN KIM LOẠI (LKL)

Pha liên kim loại thuộc nhóm pha trung gian, thành phần hóa học của chúng gồm các kim loại, trong một số trường hợp có thể có bán kim như Si,

Ge. Ví dụ: $SmCo_5$, $Sm_2 Co_{17}$ được sử dụng rất hiệu quả làm nam châm vĩnh cửu; Nb_3Sn, Nb_3Al, Nb_3Ge rất triển vọng trong lĩnh vực siêu dẫn; TiNi có hiệu ứng nhớ hình.

Các LKL có những tính chất rất đa dạng. Đối với hầu hết các lĩnh vực ứng dụng của các ngành như cơ học, lý học, hóa học, sinh học, nhóm vật liệu này đều tỏ ra là miền đất hứa, đặc biệt hấp dẫn và khả thi áp dụng quy mô công nghiệp khi công nghệ nanno đã và đang trở nên hiện thực phổ biến.

Nội dung của phần trình bày dưới đây chỉ hạn chế ở những đặc điểm chung của LKL, tương tác của chúng lẫn nhau và với nguyên tố hợp kim, một số vật liệu kỹ thuật trên cơ sở liên kim loại và ứng dụng của chúng.

8.2.1. Đặc điểm, phân loại LKL

Theo tài liệu công bố, hiện nay đã phát hiện được hơn 1.500 liên kim loại.

Các pha này, theo đặc điểm, được phân làm ba loại. Đó là Đantonit, Bertolit và Curnakov.

8.2.1.1. Đantonit

Pha liên kim loại được xếp vào nhóm đantonit có những đặc điểm sau:

- Hàm lượng của các nguyên tố trong thành phần hóa học có giá trị xác định.

- Trên đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của tính chất vào thành phần, tại giá trị nồng độ xác định tạo thành đantonit, xuất hiện điểm cực trị, không phụ thuộc nhiệt độ đo, (hình 8.2a).

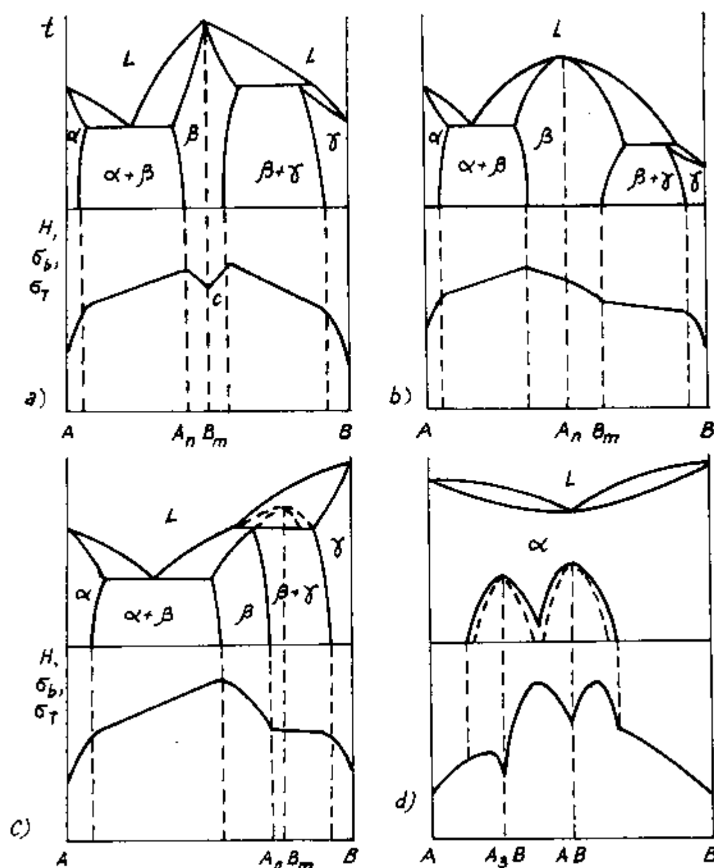
Các LKL sau đây thuộc nhóm đantonit: $NiAl_3$, $NbAl_3$, $TaAl_3$, $TiAl_3$, TiSn, CoTi, NiBe, $ZrAl_3$...

8.2.1.2. Bertolit

Các LKL thuộc về nhóm bertolit có những đặc điểm khác với đantonit. Dưới đây là một số đặc điểm chủ yếu của bertolit:

- Hàm lượng các nguyên tố trong thành phần hóa học của bertolit không tương ứng với một tỷ lệ xác định mà thay đổi trong một khoảng nào đó.

- Trên đường cong tính chất - thành phần hóa học của pha bertolit, không xuất hiện điểm cực trị. Có thể quan sát thấy các giá trị cực đại hoặc cực tiểu trên giản đồ này, nhưng chúng không mang đặc tính cực trị mà phụ thuộc vào các thông số nhiệt độ, áp suất khi đo, (hình 8.2b và c).



Hình 8.2. Sơ đồ về sự phụ thuộc của các chỉ tiêu bền vào thành phần hợp kim của hệ có:

a. đantonit; b,c: bertolit; d: siêu tổ chức.

Có thể coi bertolit là một hợp chất ở trạng thái phân ly hoặc một dung dịch rắn trên cơ sở một liên kim loại ẩn.

Các pha LKL sau đây thuộc nhóm bertoliot: TiAl, Ni_3Al, Ni_3Si, FeAl, Co_3Ti.

8.2.1.3. Pha curnakov

Pha curnakov được coi như là dung dịch rắn hòa tan vô hạn giữa đantonit và bertolit. Pha curnakov loại này rất hiếm thấy và chưa được quan tâm nghiên cứu cả về cơ tính cũng như về các tính chất chuyên dụng.

Tuy vậy, vào năm 1912 Curnakov và cộng sự đã phát hiện trong hệ Cu-Au một dạng pha curnakov đặc biệt đó là các liên kim Cu_3Au và CuAu.

Các hợp chất Cu_3Au và CuAu tạo ra do quá trình trật tự hóa sắp xếp các nguyên tử của dung dịch rắn hòa tan vô hạn giữa Cu và Au khi làm nguội chậm. Các pha này còn được gọi là siêu tổ chức.

Về đặc điểm, chúng giống đantonit ở chỗ trên giản đồ thành phần-tính chất, ứng với điểm biểu diễn nồng độ của pha có xuất hiện cực trị, (hình 8.2 d).

Khác với đantonit, độ dẻo của chúng khá cao. Chính vì vậy, người ta sử dụng thuật ngữ: "Hợp chất curnakov" để phân biệt các pha dạng này với pha curnakov nói chung.

Một số liên kim loại được xếp vào nhóm hợp chất curnakov gồm: Ti_3Al, Fe_3Al, Ni_3Fe, Ni_3Mn, FeCo.

8.2.2. Hợp kim hóa các liên kim loại

Các liên kim loại phong phú về chủng loại và đa dạng về cấu trúc mạng tinh thể. Trong số trên 1500 liên kim loại được nghiên cứu, phát hiện khoảng gần 200 kiểu mạng tinh thể khác nhau.

Trong bảng 8.3. trình bày đặc điểm một số liên kim loại có nhiều triển vọng ứng dụng nhất.

Con đường đưa các liên kim loại vào ứng dụng thực tế còn gặp nhiều trở ngại. Trước hết đó là tính giòn của vật liệu này rất cao, đặc biệt là ở nhiệt độ thường. Ngoài ra còn có những nhược điểm khác như khả năng chống oxy hóa của đa số liên kim loại kém, độ tin cậy nhỏ khi sử dụng, giá thành sản phẩm cao.

Bảng 8.3. Kiểu mạng tinh thể một số liên kim loại nhiều triển vọng ứng dụng

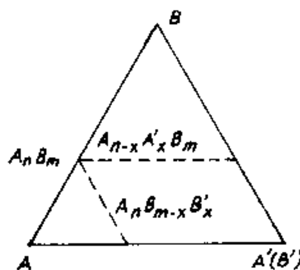
Công thức hóa học	Kiểu mạng	Ký hiệu	Ví dụ
A_3B		$L1_2$	Ni_3Al, Ni_3Si, Ni_3Fe, Ni_3Mn, Zr_3Al
	120°	$D0_{19}$	Ti_3Al, Ti_3Sn
AB		$L1_0$	TrAl, CuAu
		B2	NiAl, CoTi, CoZr, NiBe, FeAl, FeCo, TiNi

Để cải thiện chất lượng, đặc biệt là nâng cao tính dẻo của liên kim loại có thể sử dụng các kỹ thuật sau:

- Hợp kim hóa, kể cả hợp kim hóa vi lượng.
- Tạo tổ chức tế vi tối ưu.

8.2.2.1. Tương tác giữa liên kim loại với nguyên tố hợp kim

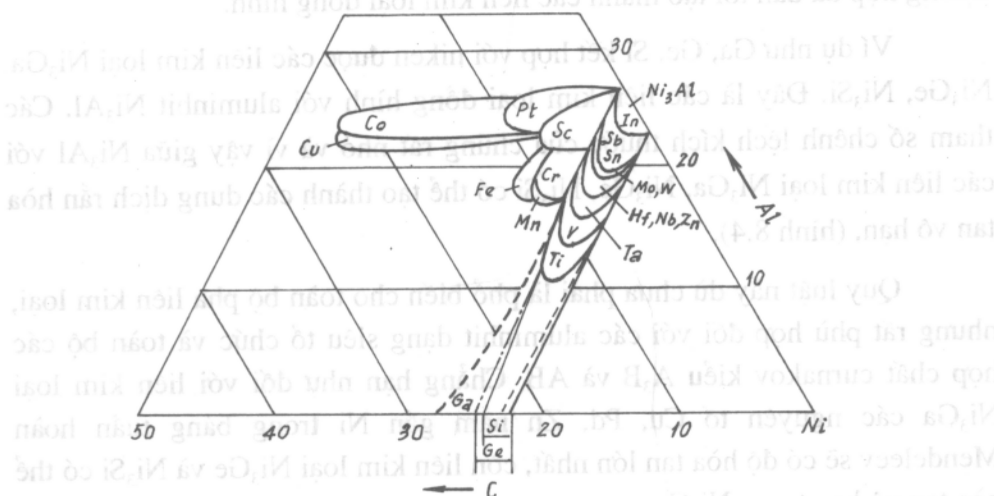
Nguyên tố hợp kim khi hòa tan vào liên kim loại có thể thay thế hoặc cấu tử này, hoặc cấu tử kia, hoặc đồng thời cả hai cấu tử thành phần của liên kim loại. Để khảo sát quy luật này, có thể sử dụng mặt cắt đẳng nhiệt giản đồ pha ba cấu tử A – B - A' (B') với pha liên kim loại AmBn, (hình 8.3).



Hình 8.3. Sơ đồ xác định sự hòa tan thay thế của nguyên tố hợp kim trong liên kim loại.

Nếu vùng dung dịch rắn đồng nhất trên cơ sở AnBm kéo dài dọc theo phương AA', nghĩa là nồng độ cấu tử B không đổi, thì cấu tử A sẽ được thay thế bởi A', dẫn tới hình thành hợp kim dạng $A_{n-x}A'_xB_m$.

Trong trường hợp vùng này kéo dài theo phương BB' thì hợp kim dạng $A_nB_{m-x}B'_x$ sẽ được tạo thành để đảm bảo duy trì không đổi nồng độ cấu tử A. Nguyên tố hợp kim sẽ có thể thay thế đồng thời cả cấu tử A lẫn cấu tử B khi vùng dung dịch rắn trên cơ sở liên kim loại kéo dài theo phương $A_nB_m \rightarrow$ A'(B'), tức là vị trí trung gian giữa hai trường hợp được đề cập ở trên.



Hình 8.4. Vùng dung dịch rắn đồng nhất trên cơ sở Ni_3Al ở 1000^0C (Otchi, Oia và Xuduki).

Kết quả nghiên cứu khả năng hòa tan của các nguyên tố trong liên kim loại Ni_3Al ở 1000^0C được trình bày trên hình 8.4. Trên cơ sở kết quả này, có thể xác định rằng, khi hòa tan trong liên kim loại Ni_3Al, nguyên tử Ga, Ge, Zn, Mo, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V sẽ thay thế nguyên tử nhôm; các nguyên tử Se, Pt, Cu, Co sẽ thay thế nguyên tử niken; còn Cr, Mn, Fe có thể sẽ thay thế đồng thời cả hai, hoặc có khi chỉ nhôm hoặc chỉ niken.

Nghiên cứu yếu tố ảnh hưởng đến độ hòa tan trong dung dịch rắn trên cơ sở pha liên kim loại, người ta thấy rằng yếu tố quyết định không phải là các tham số về sự không tương hợp kích thước mà là vị trí của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

Chẳng hạn, các nguyên tố Nb, V, Ta đứng cạnh Ti, còn Zn nằm cận kề Al trong bảng tuần hoàn Mendeleev sẽ hòa tan mạnh nhất vào các aluminhit Ti_3Al, TiAl. Các nguyên tố Fe, Co có vị trí xa Ti và Al hòa tan không đáng kể.

Quy luật này có liên quan tới sự giống nhau về cấu trúc điện tử của các nguyên tố lân cận nhau trong bảng tuần hoàn Mendeleev và trong nhiều trường hợp đã dẫn tới tạo thành các liên kim loại đồng hình.

Ví dụ như Ga, Ge, Si kết hợp với niken được các liên kim loại Ni_3Ga, Ni_3Ge, Ni_3Si. Đây là các liên kim loại đồng hình với aluminhit Ni_3Al. Các tham số chênh lệch kích thước của chúng rất nhỏ và vì vậy giữa Ni_3Al với các liên kim loại Ni_3Ga, Ni_3Ge, Ni_3Si có thể tạo thành các dung dịch rắn hòa tan vô hạn, (hình 8.4).

Quy luật này dù chưa phải là phổ biến cho toàn bộ pha liên kim loại, nhưng rất phù hợp đối với các aluminhit dạng siêu tổ chức và toàn bộ các hợp chất curnakov kiểu A_3B và AB. Chẳng hạn như đối với liên kim loại Ni_3Ga các nguyên tố Cu, Pd, Zn nằm gần Ni trong bảng tuần hoàn Mendeleev sẽ có độ hòa tan lớn nhất, còn liên kim loại Ni_3Ge và Ni_3Si có thể hòa tan vô hạn trong Ni_3Ga.

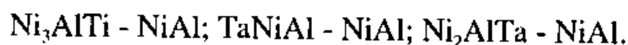
Hiện tượng tiết pha phân tán có thể quan sát thấy trong một số hợp kim liên kim loại. Để quá trình tiết pha phân tán hóa bền xảy ra trong vật liệu liên kim loại cần đảm bảo các điều kiện sau:

- Có sự tương tự giữa kiểu mạng tinh thể của pha tiết ra và pha mẹ.

- Các nguyên tố hóa học trong thành phần của pha tiết ra phải giống các nguyên tố trong pha mẹ.

- Chu kỳ mạng tinh thể của các pha này chênh nhau không đáng kể.

Có thể nêu ra một số hệ thoả mãn các điều kiện này như:


Ni_3AlTi - NiAl; TaNiAl - NiAl; Ni_2AlTa - NiAl.

Bằng kỹ thuật luyện kim bột có thể thực hiện hóa bền phân tán liên kim loại rất hiệu quả.

Ví dụ: các liên kim loại dạng FeAl, Fe_2Al, NiAl, Ni_3Al, Ti_3Al có thể hóa bền phân tán bằng phương pháp ép bột, thiêu kết, khi phối trộn thêm một tỷ lệ hợp lý oxyt Al_2O_3, Y_2O_3, cacbit HfC hoặc borit titan TiB_2.

8.2.2.2. *Ảnh hưởng của hợp kim hóa, hợp kim hóa vi lượng*

a) Hợp kim hóa vi lượng

Khi sử dụng một lượng nhỏ 0,02 ÷ 0,1%B đưa vào hợp kim sẽ gây ảnh hưởng khá mạnh đến tổ chức của aluminhit niken, Ni_3Al và các hợp kim trên cơ sở liên kim loại này. Bo nâng cao độ dẻo, khử được hiện tượng phá huỷ theo biên giới hạt.

Do hoạt tính bề mặt cao, B bị hấp thụ trên biên giới hạt, điền vào các nút trống, khử bỏ các lỗ hổng. Bo còn làm thay đổi khá mạnh tổ chức biên giới hạt, tạo điều kiện thúc đẩy quá trình kích truyền sự trượt từ hạt này sang hạt kia. Tuy vậy cần chú ý một số vấn đề khi sử dụng B để hợp kim hóa vi lượng nhằm tăng cơ tính sau đây:

- Hàm lượng B không được vượt quá giới hạn hòa tan để tránh hình thành cùng tinh borit làm giòn hợp kim.

- B không phải là nguyên tố hợp kim vi lượng vạn năng. Chẳng hạn, đưa B vào aluminhit titan Ti_3Al thì không cải thiện được rõ rệt tính dẻo.

b) Hợp kim hóa với hàm lượng đủ lớn

Hợp kim hóa các liên kim loại với hàm lượng nguyên tố đưa vào đủ lớn, không chỉ nhằm riêng mục đích nâng cao tính dẻo mà còn cải thiện tổng hợp các tính chất sử dụng. Độ dẻo được nâng lên trong trường hợp này là do sự giảm bớt thành phần liên kết ghép chung điện tử, sự tạo nên tổ chức lệch với độ linh động của lệch cao, sự đảm bảo hoạt động của các hệ trượt thuận lợi nhất, sự thay đổi thành phần tinh thể hoặc pha và trạng thái tổ chức.

Hiện nay vẫn chưa hoàn toàn có khả năng tiên lượng một cách lý thuyết về tác dụng của các nguyên tố hợp kim cụ thể đến các yếu tố nêu trên. Đây vẫn đang là mục tiêu hàng đầu cần đạt được để khống chế chất lượng tổng hợp và khả năng ứng dụng của các liên kim loại.

Tuy vậy cũng có thể nhận xét rằng crom ảnh hưởng tốt đến cơ tính của hầu hết các liên kim loại, còn Nb chỉ cải thiện tính chất của aluminhit titan.

8.2.3. Ảnh hưởng của các yếu tố khác

Công nghệ tạo tổ chức tế vi hợp lý về kiểu dạng và kích thước hạt có ý nghĩa rất lớn đối với chất lượng hợp kim, đặc biệt là cơ tính. Tổ chức với kích thước hạt nhỏ sẽ đảm bảo nâng cao độ bền, độ dẻo, cản trở sự lan truyền vết nứt theo biên giới hạt, hạ thấp nhiệt độ hóa giòn, tạo điều kiện thuận lợi cho biến dạng siêu dẻo.

Để tạo hạt nhỏ có thể sử dụng các công nghệ nguội nhanh khi kết tinh, cơ nhiệt luyện với quy trình tối ưu và luyện kim bột. Công nghệ nguội cực nhanh để tạo tổ chức nano tinh thể có nhiều triển vọng áp dụng. Nó cho ta hiệu quả lớn để nâng cao độ dẻo, độ dai phá huỷ và khả năng chống nứt.

Để đảm bảo độ bền nóng và độ dai phá huỷ đạt giá trị cao, tổ chức hợp kim liên kim loại cần được tạo thành ở dạng tấm chuyển hóa. Nếu vật liệu liên kim loại có tổ chức hỗn hợp gồm các hạt cầu tròn trên nền dạng tấm sẽ cho ta tổ hợp tốt nhất các chỉ tiêu cơ tính ở nhiệt độ thường.

Trong các hợp kim liên kim loại đa tinh thể, cần khử triệt để các tạp chất dễ chảy, vì khi thiên tích trên biên giới hạt, các tạp chất này gây phá huỷ giòn.

Công nghệ đơn tinh thể là một hướng rất có triển vọng của ngành vật liệu liên kim loại.

Sử dụng đơn tinh thể có thể tránh được hiệu ứng giòn do biên giới hạt gây ra. Thêm nữa, nếu định hướng chi tiết đơn tinh thể theo phương hợp lý nhờ tính toán thiết kế tối ưu, có thể cải thiện rất nhiều đặc tính chịu tải khi làm việc của vật liệu liên kim loại.

Chẳng hạn, đơn tinh thể Ni_3Al có độ bền cao nhất theo phương <001>. Tuy vậy, độ dẻo theo các phương khác lại trội hơn. Thiết kế định hướng chi tiết đơn tinh thể Ni_3Al sao cho điều hòa tổng hợp độ bền cao và tính dẻo tốt là bài toán tối ưu quan trọng và hoàn toàn khả thi.

8.2.4. Một số hợp kim liên kim loại và ứng dụng

Hợp kim liên kim loại với các tính chất rất khác nhau đang được nghiên cứu để áp dụng. Trong lĩnh vực vật liệu kết cấu bền nóng, các công

trình nghiên cứu về aluminhit titan và niken đạt được những kết quả tốt đẹp, khả năng áp dụng thực tế rất cao; còn trong lĩnh vực vật liệu chức năng, nikelit titan có hiệu ứng nhớ hình đang được nghiên cứu triển khai ứng dụng quy mô công nghiệp.

8.2.4.1. Hợp kim kết cấu bền nóng trên cơ sở aluminhit titan

Trong hệ Ti-Al, hai liên kim loại Ti_3Al và TiAL có nhiều khả năng ứng dụng nhất. Cả Ti và Al đều là các kim loại nhẹ. Liên kim loại tạo ra từ các nguyên tố này tất nhiên cũng là vật liệu nhẹ.

a) Hợp kim liên kim loại Ti_3Al

Pha Ti_3Al được mang ký hiệu α_2 là loại siêu tổ chức trên cơ sở dung dịch rắn α khi có sự trật tự hóa trong phân bố, sắp xếp các nguyên tử Al và Ti. Mạng tinh thể của α_2 thuộc kiểu sáu phương xếp chặt dạng DO_{19}, (xem bảng 8.3). Hằng số mạng a của α_2 bằng 0,577 nm, gấp đôi hằng số mạng a của dung dịch rắn α, còn hằng số mạng c của α_2 bằng 0,462 nm, tương tự với hằng số mạng c của α.

Độ dẻo của liên kim loại Ti_3Al khá nhỏ. Nguyên nhân của điều này là do các đặc điểm của tổ chức và tính chất của lệch. Ở nhiệt độ thường, biến dạng dẻo liên kim loại Ti_3Al bị hạn chế do lệch với vectơ burgers, b = a/3 $<11\bar{2}0>$ chỉ trượt theo các mặt trượt $\{10\bar{1}0\}$. Các lệch khác bị chốt hãm, rất kém linh động. Tổng cộng số hệ trượt độc lập nhỏ hơn 5, điều đó không đảm bảo sự liên tục của vật liệu khi biến dạng dẻo theo chỉ tiêu Von mises. Trong quá trình biến dạng sẽ xảy ra sự trượt cục bộ không ổn định dẫn tới tích tụ lệch và sinh ra các vết nứt tế vi.

Ngoài ảnh hưởng của tổ chức lệch ra, tạp chất cùng hình dạng và kích thước hạt cũng ảnh hưởng khá mạnh đến cơ tính. Chính vì vậy, ở nhiệt độ phòng các chỉ tiêu cơ tính của Ti_3Al biến thiên trong một chặng khá rộng:

$$\sigma_b = 220 \div 600 \text{ MPa}, \quad \delta = 0 \div 0,5\%.$$

Ở vùng nhiệt độ cao, xuất hiện sự phụ thuộc bất thường của cơ tính vào nhiệt độ. Khi nâng nhiệt độ, độ bền tức thời chống đứt của Ti_3Al tăng, khi vượt quá 700^0C mới bắt đầu giảm.

Nhiệt độ hóa giòn của Ti_3Al khá cao, khoảng 600^0C. Khi nâng nhiệt độ trên 650^0C, độ linh động của các lệch với vectơ burgers, $b = \frac{a}{3} <11\bar{2}0>$ và $b = \frac{a}{6} <11\bar{2}6>$ nâng lên, bắt đầu phát triển trượt ngang và bò trườn của lệch. Điều này làm độ dẻo của liên kim loại Ti_3Al tăng lên.

Ở vùng nhiệt độ dưới 600^0C, độ dãn dài của hợp kim Ti_3Al rất nhỏ, ngay cả khi với tổ chức hạt nhỏ bằng cơ nhiệt luyện hoặc luyện kim bột cũng chỉ đạt khoảng 3,2%. Khi nâng nhiệt độ lên vùng $600 \div 650^0C$, độ dãn dài tương đối của hợp kim này tăng lên, đạt tới $15 \div 45\%$. Hợp kim Ti_3Al với tổ chức hạt mịn nhận được bằng phương pháp luyện kim bột hoặc cơ nhiệt luyện tối ưu với tốc độ biến dạng nhỏ, $5.10^{-4}s^{-1}$, ở 1000^0C sẽ thể hiện tính siêu dẻo với $\sigma = 120\%$, m = 0,46.

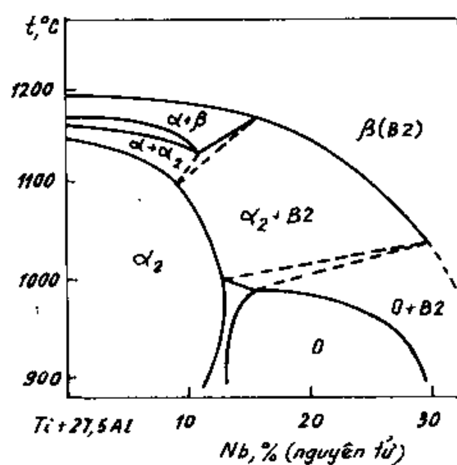
Để cải thiện cơ tính của liên kim loại Ti_3Al, có thể tiến hành hợp kim hóa. Các nguyên tố hợp kim hóa có triển vọng là: Hf, Mo, Ta, V, W, Zr, Nb... Kết quả nghiên cứu cho thấy Nb là nguyên tố hợp kim hiệu quả nhất đối với Ti_3Al.

Trên mặt cắt đứng giản đồ pha Ti_3Al – Nb, (hình 8.5), cho thấy rằng Nb khi hòa tan trong β, sẽ hạ thấp nhiệt độ tồn tại của pha này và chuyển dung dịch rắn β thành siêu tổ chức kiểu mạng lập phương B2, (bảng 8.3). Tổ chức trật tự hóa hoàn toàn sẽ được tạo thành ở gần thành phần Ti_2AlX. Trong đó X là Nb hoặc nguyên tố hợp kim tương ứng như Mo, Ta, V.

Độ hòa tan của Nb vào α_2 ở $900 \div 1000^0C$ bằng khoảng 12,5% nguyên tử hoặc 24% khối lượng. Pha O chính là dung dịch rắn trên cơ sở liên kim loại Ti_2AlNb với kiểu mạng trực thoi.

Nb có tác dụng nâng cao độ dẻo, nhưng giảm chút ít độ bền nóng của Ti_3Al. Khi Ti_3Al được hợp kim hóa thêm Nb, sẽ đồng thời có nhiều hệ trượt hoạt động ở cả nhiệt độ phòng cũng như ở nhiệt độ cao, đó là: $<11\bar{2}0>$ $\{10\bar{1}0\}$, $<11\bar{2}0>$ $\{0001\}$ và $<11\bar{2}6>$ $\{11\bar{2}1\}$.

Đây chính là một trong những nguyên nhân làm tăng tính dẻo của hợp kim này.



Hình 8.5. Mặt cắt đứng của giản đồ pha Ti_3Al – Nb.

Bảng 8.4. Cơ tính của các hợp kim trên cơ sở Ti_3Al

Hợp kim	Nhiệt luyện (Tổ chức)	Tính chất ở nhiệt độ, °C				σ_{100}^{800}, MPa
		20		650		
		σ_b, MPa	δ, %	σ_b, MPa	δ, %	
Ti_3Al	Ủ	220÷600	0	430-600	2 - 3	130
Ti_3Al	Hạt nhỏ	538	0,3	-----	----	----
Alpha - 2 (24 - 11)	Ủ 1200°C +760°C, 8 giờ	665	2,1	----	---	----
24 - 15	(α_2+β) - tôi	800	5 - 6	----	---	----
Super Alpha - 2	Tôi 1060°C + hóa già 650°C, 2 giờ	1400	0,1	----	---	----
Super Alpha - 2	Tôi 1060°C + hóa già 850°C, 2 giờ	1050	1,5	----	---	----
Super Alpha - 2	Hạt + tấm	1000	6 - 9	----	---	----

Một trong những hợp kim công nghiệp chất lượng tốt của hệ Ti_3Al-Nb là Super-Alpha-2, có thành phần gồm 15%Al, 20%Nb, 3%V, 2%Mo (theo khối lượng) hoặc 24%Al, 10%Nb, 3%V, 1%Mo (theo nguyên tử). Hợp kim này có thể được nhiệt luyện gồm tôi và hóa già. Sau khi nhiệt luyện, hợp kim Super-Alpha-2 với tổ chức gồm các hạt đều trục của pha α_2 sơ cấp, các tấm pha α_2 và hạt pha O sẽ đạt được cơ tính cao nhất. Quy trình này gồm tôi và hóa già phân cấp, trong vùng β, sau đó trong vùng ($\alpha_2+\beta$). Trong bảng 8.4 trình bày cơ tính của một số hợp kim liên kim loại Ti_3Al.

b) Hợp kim liên kim loại TiAl

Pha liên kim loại TiAl thuộc dạng dung dịch rắn trật tự hóa kiểu mạng $L1_0$, (bảng 8.3). Trong ô cơ sở của mạng tinh thể pha này, mặt {100} được điền đầy hoàn toàn bằng hoặc các nguyên tử Ti, hoặc các nguyên tử Al và sắp xếp lần lượt thứ tự xen kẽ nhau.

Ở dưới 700^0C, độ dẻo của TiAl nhỏ, không đáng kể. Điều này có liên quan với hiện tượng chốt hãm các lệch với vectơ burgers, $b = \frac{a}{2}\langle 101\rangle$, $b = a\langle 10\bar{1}\rangle$ và $b = \frac{a}{2}\langle 112\rangle$. Chính vì vậy ở nhiệt độ phòng, đơn tinh thể TiAl cũng bị phá huỷ giòn.

Nâng nhiệt độ, nhưng ở vùng thấp hơn 700^0C, có tác dụng kích hoạt lệch đơn $\frac{a}{2}\langle 101\rangle$ vào vị trí bất động và chuyển các lệch $a\langle 101\rangle$, $\frac{a}{2}\langle 112\rangle$ từ vị trí trượt phẳng về dạng lệch ngồi. Điều này thực chất làm gia tăng mức độ chốt hãm lệch, do vậy độ dẻo của liên kim TiAl hầu như không được cải thiện. Chỉ khi nhiệt độ nâng lên vượt quá 700^0C, năng lượng nhiệt mới đủ lớn để giải phóng lệch khỏi sự chốt hãm. Thêm nữa, cơ chế đối tinh theo hệ {111} $\langle 112\rangle$ cũng bắt đầu hoạt động. Kết quả là trên 700^0C, khi nâng nhiệt độ, độ dẻo của TiAl tăng lên rõ rệt, (hình 8.8). Giải thích nguồn gốc của hiện tượng này, người ta cho rằng, thành phần liên kết ghép chung điện tử trong liên kim loại TiAl ở trên 700^0C giảm đi. Ngược lại, liên kết kim

loại đặc trưng bởi sự tập thể hóa điện tử hóa trị và độ dẻo cao sẽ được tăng cường thêm.

Cơ tính của liên kim loại TiAl phụ thuộc rất mạnh vào tạp chất và tổ chức tế vi, ở nhiệt độ phòng có thể nhận được các giá trị sau:

$$\sigma_b = 350 \div 580 \text{ MPa}; \quad \delta = 0{,}5 \div 1{,}5\%$$

$$E = 175 \text{ GPa}, \quad G = 67 \text{ GPa}.$$

Để biến đổi tổ chức tế vi, có thể sử dụng các biện pháp công nghệ như biến dạng nóng, gia công nhiệt luyện. Ba dạng tổ chức cơ bản có thể nhận được trong hợp kim liên kim loại TiAl là: tổ chức dạng tấm, tổ chức sau kết tinh lại và tổ chức hỗn hợp.

Tổ chức dạng tấm gồm các tấm của pha γ hình thành sau đối tinh và lớp mỏng pha α_2 bọc theo biên giới các tấm. Chiều dày tấm γ và lớp α_2 phụ thuộc vào công nghệ kết tinh, dao động từ 0,1 đến vài micromet. Tổ chức này có cơ tính không cao ở nhiệt độ phòng, nhưng lại tỏ ra ưu việt khi làm việc ở nhiệt độ cao, (bảng 8.5).

Bảng 8.5. Ảnh hưởng của dạng tổ chức đến cơ tính của TiAl

Dạng tổ chức	Cơ tính		
	σ_b, MPa	δ, %	σ_{100}^{700}, MPa
Tấm	300 - 400	0,5	480
Kết tinh lại (KTL)	580	0,8	310
Hỗn hợp tấm - KTL	550	1,5	380

Tổ chức kết tinh lại đặc trưng bởi các hạt pha γ và pha α_2 tiết ra. Khống chế các tham số công nghệ, có thể trong một giới hạn khá rộng biến đổi được độ lớn hạt γ cũng như kích thước, hình dáng, dạng biên giới và khối lượng pha α_2. Tổ chức này có tổng hợp cơ tính ở nhiệt độ thường cao hơn tổ chức dạng tấm.

Tổ chức hỗn hợp bao gồm các vùng là những hạt kết tinh lại và các vùng khác là tổ chức dạng tấm. Để tạo ra tổ chức này quá trình kết tinh lại

cần tiến hành trong vùng ($\gamma + \alpha$). Tổ chức hỗn hợp có tổng hợp cơ tính tốt nhất ở nhiệt độ thường.

Bảng 8.6. Thành phần hoá học và cơ tính của hợp kim trên cơ sở TiAl

Hợp kim	Gia công, dạng tổ chức	Cơ tính ở nhiệt độ, ^{0}C					
		20			760		
		σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %
Ti - 48 Al - 0,3C	Rèn + nhiệt luyện Tấm + kết tinh lại	406	390	1,4	470	320	10,8
Ti - 48Al - 2Cr - 2Nb	Đúc + ép + nhiệt luyện Tấm + kết tinh lại	413	331	2,3	430	310	----
	Ép + nhiệt luyện Tấm + kết tinh lại	---	480	3,5	----	403	40
	Ép + nhiệt luyện Tấm	597	510	2,9	----	----	----
Ti - 47Al - 2W - 0,5Si	Đúc + nhiệt luyện Tấm + kết tinh lại	520	425	1,0	460	350	2,5
Ti - 46Al - 5Nb - 1W	Ép + nhiệt luyện Tấm	717	648	1,6	692	517	

Liên kim loại TiAl hạt nhỏ mịn cũng thể hiện xu hướng siêu dẻo. Ở 800^{0}C với tốc độ biến dạng $8,3.10^{-4}s^{-1}$, có thể đạt được biến dạng tương đối khoảng 225 %.

Để tăng độ dẻo của liên kim loại TiAl, người ta có thể hợp kim hóa bằng các nguyên tố như Be, Cr, Nb, Mo, Ni, Si, Sn, Mn, V, Ag, Ga. Các nguyên tố này góp phần làm giảm phần liên kết ghép chung điện tử và tăng

thêm liên kết kim loại, giảm bớt chốt hãm lệch và làm tăng độ dẻo. Các nguyên tố B, C, Cr, Nb, Ta, W có tác dụng nâng cao khả năng chống dão, nâng cao độ bền nóng của TiAl. Để tăng cường tổng hợp cơ tính của liên kim loại TiAl, cần áp dụng nguyên tắc hợp kim hóa nhiều loại nguyên tố hơn là dùng một loại nguyên tố với hàm lượng tương đương.

Các hợp kim công nghiệp trên cơ sở liên kim loại TiAl thường sử dụng phương án nghèo nhôm, tức là khoảng 46 - 48% Al (nồng độ nguyên tử) thay cho $\geq$ 50% Al. Các nguyên tố hợp kim thông dụng được dùng là C, Cr, Mn, Nb, Si, Ta, W. Cũng có thể sử dụng bột TiB_2 làm chất hợp kim hóa để nâng cao độ bền nóng của TiAl theo cơ chế hóa bền phân tán.

Hợp kim với thành phần Ti - 48%Al - 2%Cr - 2%Nb là một trong những hợp kim trên cơ sở TiAl có tổng hợp tốt nhất độ dẻo, độ bền nóng, tính công nghệ và khả năng chống ăn mòn. Trong bảng 8.6. trình bày thành phần hóa học và cơ tính của một số hợp kim trên cơ sở TiAl.

Nhờ có khối lượng riêng nhỏ (3,8g/ cm^3), các đặc tính bền tương đối cao, liên kim loại TiAl và các hợp kim trên cơ sở của nó vượt tất cả các hợp kim nền Ti, Fe, Ni về mođun đàn hồi riêng và các chỉ tiêu bền nóng đến tận nhiệt độ khoảng 850 ÷ 950^0C.

8.2.4.2. Hợp kim trên cơ sở aluminhit niken

Ni_3Al và NiAl nhờ có khối lượng riêng tương đối nhỏ, các đặc tính bền nóng và ổn định nóng khá cao nên được chú ý nghiên cứu nhiều hơn so với các aluminhit niken khác.

a) Hợp kim trên cơ sở Ni_3Al

Pha Ni_3Al là siêu tổ chức có kiểu mạng lập phương kiểu $L1_2$, (bảng8.3). Trong ô cơ sở của mạng tinh thể pha này, nguyên tử Al chiếm vị trí các đỉnh ô, còn niken chiếm vị trí trung tâm các mặt.

Tăng thêm 0,7% Al (theo khối lượng) so với 13,3% là hàm lượng Al ứng với công thức Ni_3Al, sẽ làm độ bền của phôi đúc từ liên kim loại này tăng thêm từ 190 ÷ 215 MPa lên 270 ÷ 350 MPa, giới hạn chảy từ 85 ÷ 92 MPa lên 100 MPa, độ dãn dài tương đối từ 1% lên 1,7%.

Tạo ra tổ chức với hạt nhỏ là một giải pháp hiệu quả để tăng cơ tính.

Ví dụ bằng phương pháp luyện kim bột tạo hợp kim Ni_3Al có kích thước hạt d ≈ 1000 μm sẽ nhận được cơ tính với giới hạn chảy bằng 100MPa, δ = 1%, còn với kích thước hạt d = 3 μm sẽ có cơ tính cao hơn, tương ứng với giới hạn chảy bằng 900 MPa và δ = 2,5%.

Ngoài các giải pháp kể trên, để tăng độ dẻo, độ bền của liên kim loại Ni_3Al cần phải giảm thiểu tạp chất và đặc biệt là sử dụng hợp lý các nguyên tố hợp kim.

Để hiểu rõ ảnh hưởng của nguyên tố hợp kim, trước hết cần chú ý đến đặc điểm biến đổi của tổ chức lệch trong quá trình biến dạng liên kim loại Ni_3Al. Ở nhiệt độ phòng, khi biến dạng dẻo tinh thể Ni_3Al, quá trình trượt thực hiện chủ yếu do sự chuyển động của siêu lệch với vectơ burgers, b = a < 110 > theo các mặt của khối tám mặt {111}.

Siêu lệch a < 110 > gồm hai lệch dạng $\frac{a}{2}$ < 110 > cùng dấu với biên giới nghịch pha giữa chúng, dưới tác dụng của ứng suất không lớn có thể chuyển động theo mặt {111}.

Tuy vậy, khi có tác nhân kích hoạt, chẳng hạn sự gia tăng ứng suất hoặc nhiệt độ, sẽ dẫn tới phân tích siêu lệch thành hai lệch dạng $\frac{a}{2}$ <110> và một trong hai lệch này sẽ tách khỏi mặt trượt {111} của khối tám mặt để chuyển sang mặt {100}. Kết quả của điều này sẽ dẫn tới hình thành các chốt hãm, ngăn cản chuyển động và giảm bớt sự linh hoạt của lệch. Khi tăng nhiệt độ ở chặng dưới 600^0C, do sự kích hoạt nhiệt, xác suất chuyển các lệch bộ phận của siêu lệch sang mặt trượt mới {100} tăng, cũng có nghĩa là tổ hợp hãm lệch trong tinh thể tăng và biến dạng dẻo bị ngăn cản, tinh thể bị hóa bền.

Tóm lại, do đặc điểm của sự biến đổi tổ chức lệch nêu trên, ta có thể nhận thấy rằng, đơn tinh thể liên kim loại Ni_3Al có độ dẻo khá cao và độ bền của nó tăng lên khi tăng nhiệt độ, đạt cực đại ở vùng 600^0C, sau đó giảm xuống do sự chuyển hệ trượt từ {111} sang {100} và giải tỏa các chốt hãm lệch.

Trạng thái đa tinh thể của liên kim loại Ni_3Al hoàn toàn khác, không dẻo, ngược lại rất giòn. Tính giòn của đa tinh thể Ni_3Al không phải là bản chất, vì năm hệ trượt độc lập tối thiểu theo chỉ tiêu Von mises vẫn được đảm bảo, chỉ liên kết biên giới hạt là quá yếu và sự điều hòa trượt theo biên giới gặp trở ngại.

Nguyên tố hợp kim đưa vào liên kim loại Ni_3Al với mục đích chủ yếu là để tăng độ dẻo ở nhiệt độ thường, loại bỏ xu hướng phá huỷ theo biên giới thông qua các cơ chế sau đây:

- Làm giảm năng lượng hoạt hóa quá trình kích hoạt lệch.
- Tăng thêm số hệ trượt hoạt động.

Các nguyên tố hợp kim điển hình tác động đến độ dẻo của Ni_3Al theo cơ chế trên gồm B, Zr, Hf, Cr, Mn, Fe, Co, Si.

Nguyên tố B cải thiện tính dẻo của đa tinh thể Ni_3Al rất mạnh khi hợp kim hóa với lượng nhỏ khoảng 0,05 - 0,1% (nguyên tử). B hoạt tính bề mặt, phân bố chủ yếu trên biên giới, làm liền các rỗ hổng, tăng cường liên kết, ngăn trở phá huỷ theo biên giới hạt.

Liên kim loại Ni_3Al bị giảm độ dẻo trong khoảng nhiệt độ từ $600 \div 800^0C$. Đây là hậu quả của sự oxy hóa xảy ra theo biên giới hạt. Để ngăn cản hiện tượng này, có thể sử dụng đồng thời các biện pháp làm nhỏ hạt và hợp kim hóa để khử bỏ oxy hấp thụ trên biên giới hạt.

Các nguyên tố hợp kim cải thiện độ bền của liên kim loại Ni_3Al chủ yếu theo cơ chế hóa bền dung dịch rắn. Nguyên tố phân bố càng xa Ni trên bảng tuần hoàn Mendeleev thì hóa bền Ni_3Al càng mạnh. Theo cường độ hóa bền tăng dần, có thể sắp xếp theo dãy sau: Cr V Ti Mo W Nb Ta Zr Hf.

Hiệu ứng hóa bền dung dịch rắn được duy trì đến vùng nhiệt độ khoảng 800^0C.

Trong số các nguyên tố hợp kim hóa để tăng dẻo và hóa bền liên kim loại Ni_3Al, hai nguyên tố được quan tâm nhiều đó là Fe và Cr. Đây là các nguyên tố thông dụng, dễ kiếm và không đắt. Hơn thế, cơ chế ảnh hưởng của chúng khá đặc biệt, cần phải lưu ý.

Bảng 8.7. Cơ tính của aluminhit niken và hợp kim

Hợp kim, % (nguyên tử)	Trạng thái	Tính chất ở nhiệt độ, °C					
		20			850 - 900		
		σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	σ_b, MPa	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %
Ni_3Al	Đúc	200	88	1			
Ni_3Al + B (24% Al + 0,2% B)	Ủ chân không, 1050°C, 1 giờ	1300	240	53	650	450	9,2
Ni - 19Al - 10Fe - 0,5Mn- 0,5Ti - 0,2 B	Ủ, 1000°C, 30 phút	1360	475	69	520	506	13
Ni - 19Al - 10Fe - 0,5Mn- 0,9Ti - 0,2B - 0,5C	Ủ, 1000°C, 30 phút	1450	700	45	540	530	17
NiAl	Đúc - đồng đều hóa, 980°C, 48 giờ.	105	---	0	90	----	25

Sắt khi hợp kim hóa vào NiAl có thể thay thế một phần Ni và một phần Al. Khi tăng hàm lượng Fe vượt quá 10% (nguyên tử) sẽ chuyển hợp kim từ một pha kiểu mạng $L1_2$ sang tổ chức hai pha ($\gamma + \gamma'$). Hợp kim chứa khoảng 6 ÷ 15% (nguyên tử) Fe rất dễ biến dạng. Bằng cách cán nguội, có thể nhận được các tấm mỏng với kích thước 0,8 mm từ hợp kim này. Hơn nữa, hợp kim này có giới hạn chảy tương đối cao, ổn định chống ăn mòn và tính hàn tốt. Khi thêm một lượng Mn, Ti vào hợp kim Ni - Al - Fe – B sẽ có thể cải thiện thêm giới hạn chảy và duy trì được độ dẻo khá cao. Cũng có thể hóa bền phụ thêm bằng cacbit phân tán khi đưa vào hợp kim một hàm lượng hợp lý cacbon.

Crom là nguyên tố hợp kim hóa rất hiệu quả trong liên kim loại Ni_3Al cùng với một lượng nhỏ B. Crom duy trì hóa bền dung dịch rắn đến 800^0C và khử bỏ hiện tượng suy giảm độ dẻo của Ni_3Al trong chặng nhiệt độ $600 \div 800^0C$. Crom làm tăng mật độ các biên giới nghịch pha, do vậy làm tăng độ dẻo khi biến dạng nóng.

Trong bảng 8.7. trình bày thành phần và cơ tính của một số hợp kim trên cơ sở Ni_3Al.

Về độ bền và độ bền nóng riêng, hợp kim trên cơ sở liên kim loại Ni_3Al vượt tất cả các hợp kim bền nóng trên cơ sở Ni ở vùng nhiệt độ cao $1000 \div 1200^0C$.

Do hình thành màng bảo vệ Al_2O_3 liên kết bền vững với nền, các liên kim loại Ni_3Al vượt xa các hợp kim bền nóng nền Ni về tính ổn định nóng ở 1200^0C.

b) Hợp kim trên cơ sở NiAl

Liên kim loại NiAl chứa 31,5%Al (theo khối lượng). Khối lượng riêng bằng 6,02 g/ cm^3. Đây là liên kim loại có kiểu mạng B2, thuộc nhóm đantonit. Ô cơ sở có hằng số mạng a = 0,2887 nm. Nhiệt độ chảy tương đối cao: $t_{ch} = 1638^0C$.

Khác với Ni_3Al, liên kim loại NiAl là pha có bản chất giòn. Giới hạn bền của nó khoảng 20-110 MPa, độ dãn dài tương đối $\delta = 0\%$. Có thể cải thiện cơ tính bằng cách tạo hạt nhỏ và giảm thiểu tạp chất. Hợp kim hóa cũng là một giải pháp công nghệ tạo hiệu quả tốt, nâng cao cơ tính của liên kim NiAl.

Các nguyên tố hợp kim vi lượng như Y, Ga, Cr, Mo, Cu gây ảnh hưởng tốt đến độ dẻo của NiAl.

Fe, Co là các nguyên tố hợp kim thông dụng cũng có tác dụng làm tăng độ dẻo của hợp kim này.

Ti, Co, Ta, Cu là các nguyên tố hợp kim gây hóa bền dung dịch rắn hợp kim cơ sở NiAl.

Giảm bớt lượng Al xuống khoảng 47%, đồng thời hợp kim hóa thêm Ta, Nb sẽ làm tăng bền nóng của liên kim NiAl. Cơ chế hóa bền trong

trường hợp này là do sự tiết pha phân tán dạng Ni_2AlTa; Ni_2AlNb; NiAlTa có tính ổn định nhiệt rất cao.

Về mặt độ bền nóng, các hợp kim trên cơ sở NiAl cao hơn trên cơ sở Ni_3Al, tuy nhiên tính giòn của liên kim NiAl là trở ngại lớn cho việc ứng dụng của vật liệu này trong thực tế.

Liên kim loại có rất nhiều triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực nhiệt độ cao, trong đó aluminhit titan và aluminhit niken hiện đang ở vị trí hàng đầu, đặc biệt trong kỹ thuật hàng không, vũ trụ do độ bền và ổn định nóng cao của chúng.

Ví dụ hợp kim trên cơ sở Ti_3Al được dùng trong kỹ thuật vòi phun buồng đốt nhiên liệu của động cơ máy bay, các kết cấu và chi tiết khác nhau của thiết bị bay siêu âm.

Hợp kim trên cơ sở TiAl là vật liệu rất triển vọng để làm các gối đỡ trục tuốc bin, vật liệu chèn vỏ, stato máy nén, bộ lọc không khí của buồng áp lực thấp, các chi tiết vòi phun, cánh máy ép, thân tuốc bin động cơ máy bay. Các hợp kim này cũng có thể dùng chế tạo các chi tiết vỏ tàu vũ trụ hoặc hệ thống giữ nhiệt của máy bay siêu âm. Liên kim loại TiAl còn được dự kiến để chế tạo các xúp páp xả, các chi tiết của máy nén tuốc bin và các chi tiết khác của động cơ ô tô thay cho thép không gỉ bền nóng và hợp kim niken.

Các hợp kim trên cơ sở aluminhit niken có thể được dùng để đúc các chi tiết máy làm việc lâu dài ở nhiệt độ cao trong môi trường oxy hóa mà không cần phải bảo vệ phụ thêm. Sử dụng các hợp kim này trong công nghiệp cho phép kéo dài thời gian và nâng cao độ tin cậy khi làm việc của chi tiết, giảm bớt khối lượng thiết bị.

Các hợp kim trên cơ sở Ni_3Al dùng để làm việc ở nhiệt độ cao, trong môi trường khí và dung dịch hoạt tính ăn mòn.

Ví dụ chúng có thể dùng để chế tạo piston, quạt gió, roto, các ống nung, v.v.

8.2.4.3. Hợp kim có hiệu ứng nhớ hình

Hợp kim có hiệu ứng nhớ hình là vật liệu chức năng đặc biệt nhất đang được quan tâm đầu tư nghiên cứu và đưa vào ứng dụng.

Hiệu ứng nhớ hình được thể hiện trong quá trình khi mẫu với hình dạng ban đầu (A) tại nhiệt độ cao, sau biến dạng dẻo sang hình dạng mới (B) ở vùng nhiệt độ thấp hơn, được nung lên một nhiệt độ cao nhất định, tự khôi phục lại hình dạng ban đầu (A).

Cơ sở của hiệu ứng này là quá trình biến dạng thuận nghịch chủ yếu do sự chuyển dịch của biên giới trượt (liền mạng, song tinh) giữa các tinh thể khi chuyển biến trượt (đặc điểm của cơ chế chuyển biến mactenxit). Khi biên giới liền mạng dịch chuyển trượt, các nguyên tử sẽ xê dịch trên một khoảng cách nhỏ hơn khoảng cách giữa các nguyên tử. Điều này sẽ không làm xuất hiện các dòng nút trống hoặc các khuyết tật điểm khác, đồng thời đòi hỏi một năng lượng hoạt cần thiết khá nhỏ so với năng lượng tự khuếch tán.

Hiện nay đã khám phá ra một vài cơ chế khôi phục hình dạng mẫu sau khi biến dạng.

Một trong những cơ chế quan trọng nhất được nghiên cứu nhiều, nó liên quan tới chuyển biến mactenxit đàn hồi nhiệt. Khi hoạt động cơ chế này để khôi phục hình dạng ban đầu của mẫu, cần đảm bảo các điều kiện sau:

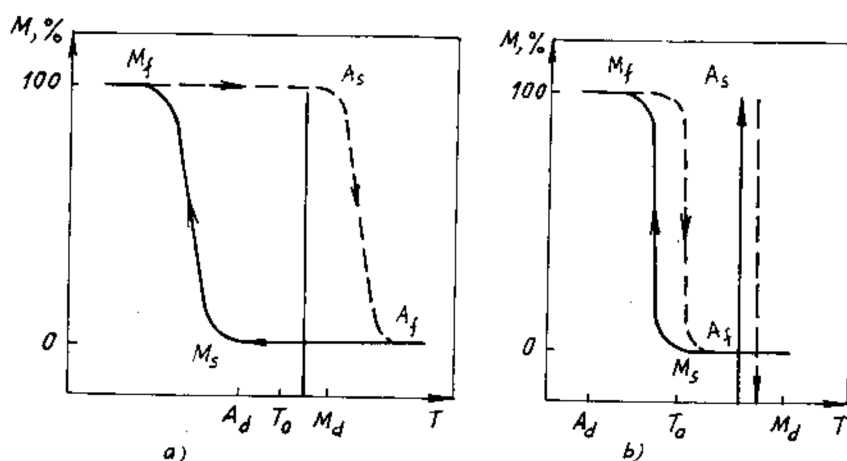
a - Chuyển biến mactenxit cần phải thuận nghịch tinh thể học.

b - Chuyển biến mactenxit cần phải thuận nghịch nhiệt.

c - Các quá trình biến dạng cần phải thuận nghịch cơ học, sao cho trong đó chuyển biến mactenxit không do chuyển động lệch điều tiết.

Khi thoả mãn những điều kiện này, các tinh thể mactenxit song tinh liền mạng với pha ban đầu được tạo thành do biến dạng, sau khi nung nóng đến nhiệt độ xác định dễ dàng điều hòa chuyển biến ngược lại về mạng của pha ban đầu.

Sơ đồ ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần pha của hợp kim có chuyển biến mactenxit thuận nghịch trình bày trên hình 8.6.



Hình 8.6. Sự phụ thuộc thành phần pha vào nhiệt độ:
a) vòng trễ rộng; b) vòng trễ hẹp.

Khi làm nguội, bắt đầu từ M_s sẽ xảy ra chuyển biến mactenxit, đến M_f chuyển biến này kết thúc, dưới M_f mactenxit ổn định nhiệt động học.

Khi nung nóng, từ A_s sẽ làm mactenxit bắt đầu chuyển biến ngược lại và chuyển biến sẽ kết thúc tại nhiệt độ A_f. Trên A_f pha ban đầu A sẽ ổn định nhiệt động học. Kết thúc một chu kỳ nhiệt ta có một vòng trễ. Chiều rộng của vòng trễ theo trục nhiệt độ A_f-M_s, A_s-M_f có thể rộng hẹp khác nhau tuỳ thuộc các hợp kim khác nhau.

Trong mỗi hệ còn cần quan tâm tới ba nhiệt độ đặc trưng nữa, đó là: T_o, M_d, và A_d.

Ở đây T_o là nhiệt độ cân bằng nhiệt động học, năng lượng pha ban đầu A và pha mactenxit bằng nhau.

M_d là nhiệt độ, mà thấp hơn nhiệt độ ấy mactenxit có thể xuất hiện không chỉ do hạ nhiệt độ mà còn do tác dụng của ứng suất cơ (biến dạng).

A_d là nhiệt độ, mà cao hơn nhiệt độ ấy pha A (tồn tại ở nhiệt độ cao) có thể xuất hiện không chỉ do tác dụng của nhiệt độ mà còn do tác động của ứng suất cơ.

Tính chất của vật liệu phụ thuộc rất nhiều vào sự phân bố của các nhiệt độ này so với vòng trễ. Trường hợp vòng trễ hẹp (hình 8.6b), M_d phân bố bên phải A_f, còn trường hợp vòng trễ rộng, M_d lại ở bên trái của nhiệt độ A_f, (hình 8.6a).

Đối với trường hợp đầu tiên (vòng trễ hẹp), mactenxit được trạo ra nhờ biến dạng bằng tác động của tải trọng ngoài ở nhiệt độ dưới M_d, nhưng cao hơn A_f sẽ không ổn định nhiệt động học, khi bỏ tải pha này sẽ biến mất. Vật liệu tương ứng với trường hợp này thuộc loại có hiệu ứng siêu đàn hồi.

Trường hợp vòng trễ rộng, mactenxit tạo thành do biến dạng sẽ ổn định nhiệt động học, vẫn tồn tại sau khi dỡ tải. Biến dạng trong trường hợp này chỉ biến mất sau khi nung nóng, tức là sau khi xảy ra chuyển pha mactenxit về trạng thái pha ban đầu trước khi biến dạng.

Trên thực tế, qua nghiên cứu và gia công cho thấy các hợp kim có hiệu ứng nhớ hình đạt được nhờ thực hiện biến dạng ở nhiệt độ thấp hơn M_s và nung nóng tiếp cao hơn A_f có kết quả tốt nhất. Pha ban đầu tồn tại ở nhiệt độ cao của chúng thường có mạng lập phương tâm khối trật tự hóa kiểu B2, còn tổ chức của mactenxit sẽ hoặc là song tinh hoặc là được tạo thành ở dạng khuyết tật xếp của mặt $\{110\}$.

Hợp kim công nghiệp đầu tiên có hiệu ứng nhớ hình, đó là nitinol, trên cơ sở liên kim loại NiTi. Nikelit titan (NiTi) có kiểu mạng lập phương thể tâm trật tự hóa kiểu CsCl (B2) với hằng số mạng a = 0,2986 nm. Trên cơ sở NiTi có thể tạo vùng dung dịch rắn từ 48 - 54% (nguyên tử) Ni ở 1100^0C và từ 50 - 52% (nguyên tử) Ni ở 800^0C. Trong số hàng trăm liên kim loại với kiểu mạng CsCl (B2) nikelit titan NiTi là hợp chất hầu như độc đắc có thể biến dạng tốt cả trạng thái nóng và nguội.

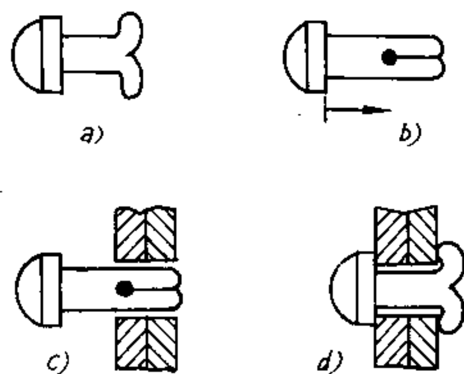
Nhiệt độ bắt đầu M_s và kết thúc M_f chuyển biến mactenxit của nikelit titan NiTi phụ thuộc rất nhiều vào thành phần, (bảng 8.8).

Tuy nhạy cảm với biến đổi thành phần, nitinol NiTi thuộc loại vật liệu có hiệu ứng nhớ hình tốt nhất; biến dạng thuận nghịch tinh thể học cực đại của nó khi kéo đạt $7 \div 8$ %.

Bảng 8.8. Nhiệt độ đặc trưng của nikelit NiTi

Thành phần, %		Nhiệt độ, °C			
Ti	Ni	M_s	M_f	A_s	A_f
52,8	47,2	90	60	100	135
50,0	50,0	50	20	55	75
49,5	50,5	25	5	35	60
49,25	50,75	0	- 20	10	30
49,0	51,0	- 55	- 90	- 50	- 25

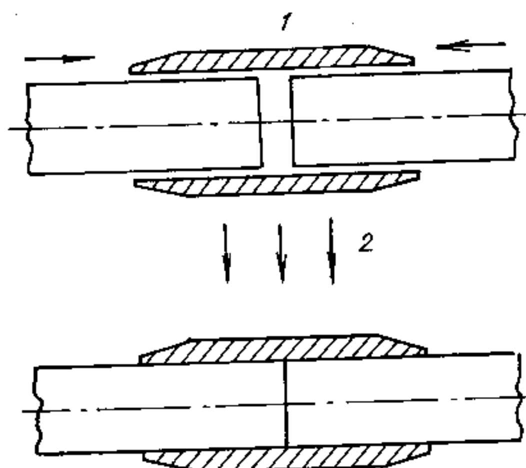
Để nâng cao chất lượng và đặc tính làm việc, có thể hợp kim hóa thêm vào nitinol các chất như Fe, Cu, Nb. Ngày nay đã tìm ra nhiều vật liệu có hiệu ứng nhớ hình, ví dụ hợp kim NiTi, NiTiMe (Me: nguyên tố hợp kim), NiAlFePd và các hợp kim trên cơ sở Cu, Ag và Au. Tuy vậy hợp kim trên cơ sở liên kim loại NiTi và trên cơ sở Cu-Al-Ni hoặc Cu-Zn-Al là có ý nghĩa thực tế nhất.



Hình 8.7. Sơ đồ lắp ghép mối nối bằng đinh kẹp từ vật liệu nhớ hình.

Hợp kim có hiệu ứng nhớ hình thuộc nhóm các " vật liệu thông minh", cho phép tạo ra những kết cấu và công nghệ hoàn toàn mới về

nguyên tắc trong các lĩnh vực khác nhau như chế tạo máy, kỹ thuật tên lửa, chế tạo dụng cụ, năng lượng, y tế, v.v.



Hình 8.8. Sơ đồ mối nối ống sử dụng ống "múp" bằng vật liệu nhớ hình:
1. lắp ống sau khi nới rộng "múp"; 2. nung nóng.

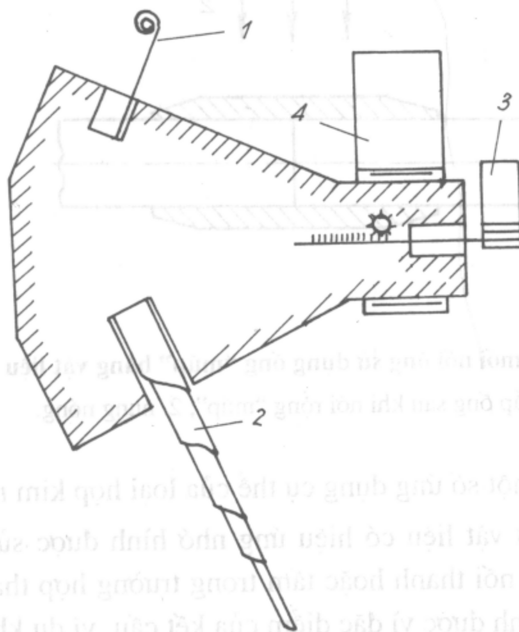
Dưới đây là một số ứng dụng cụ thể của loại hợp kim này.

- Đinh kẹp từ vật liệu có hiệu ứng nhớ hình được sử dụng rất hiệu quả để ghép các mối nối thanh hoặc tấm trong trường hợp thao tác tán hoặc xiết ốc không tiến hành được vì đặc điểm của kết cấu, ví dụ khi chúng ở phía trong các ống hoặc bình rỗng.

Trên hình 8.7 trình bày các bước lắp ghép đinh kẹp. Trước khi lắp, đinh kẹp được hạ nhiệt trong băng khô hoặc không khí lỏng, (hình 8.7a), sau một thời gian đủ lạnh, vuốt thẳng đầu mút, (hình 8.7b); lắp đinh kẹp vào lỗ khoan mối nối, (hình 8.7c), nung nóng lên nhiệt độ phòng, đầu mút kẹp hoàn thành, (hình 8.7d).

- Ống nối từ vật liệu có hiệu ứng nhớ hình để nối các ống dẫn thay cho hàn. Trường hợp này chất lượng của ống ở vùng gần mối nối hoàn toàn không bị ảnh hưởng như trong trường hợp hàn vì nhiệt độ nung cao.

Hình 8.8 minh hoạ kỹ thuật nối ống khi sử dụng ống nối bằng vật liệu có hiệu ứng nhớ hình. Trước khi lắp, ống nối được làm lạnh và nới rộng đường kính. Sau khi nâng nhiệt độ, ống nối khôi phục đường kính ban đầu và kẹp chặt hai đầu ống cần nối với nhau.

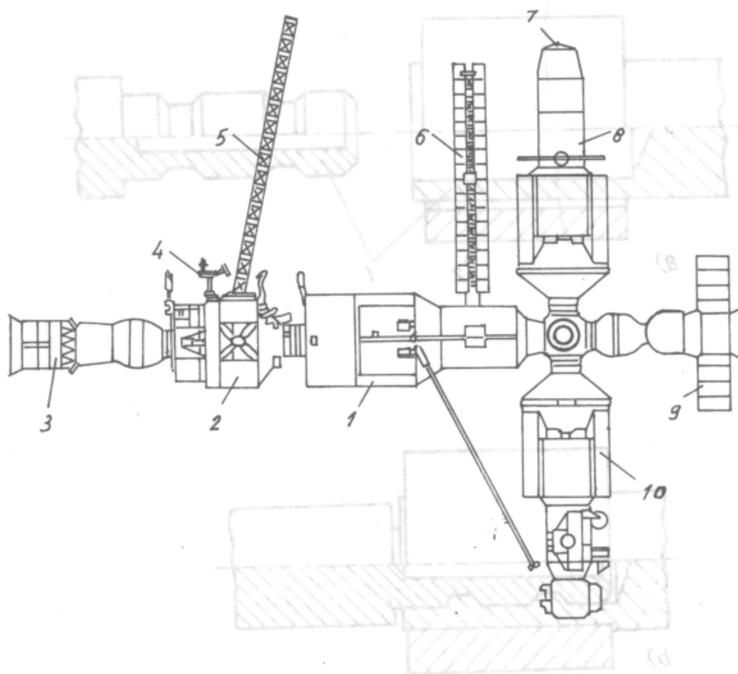


Hình 8.9. Sơ đồ thiết bị vũ trụ có ăngten với các chi tiết tự mở :
1. ăng ten; 2. bộ phận ổn định cơ; 3. phát năng lượng; 4. pin mặt trời.

Các ống nối từ vật liệu nhớ hình được ứng dụng rất hiệu quả, an toàn để nối ống trong các tầu ngầm nguyên tử, tầu thuỷ, các ống dẫn dầu dưới đáy biển và các ống dẫn thuỷ lực trong các máy bay phản lực chiến đấu.

- Trong kỹ thuật hàng không vũ trụ, đòi hỏi sử dụng các hệ thống pin mặt trời, ăngten vũ trụ hoặc các mối nối kẹp với yêu cầu về độ an toàn, tin cậy rất cao mà công nghệ hàn tấm thông thường không thể đáp ứng nổi.

Trên hình 8.9. trình bày sơ đồ thiết bị ăng ten vũ trụ với kết cấu tự mở. Ăngten gồm các tấm và thanh từ hợp kim trên cơ sở TiNi có hiệu ứng nhớ hình. Các chi tiết này được cuộn lại và lắp sâu trong vệ tinh nhân tạo. Sau khi đưa vệ tinh lên quỹ đạo, ăngten được nung nhờ thiết bị đặc biệt và nhờ năng lượng của bức xạ mặt trời sẽ tự mở ra trong không gian vũ trụ.

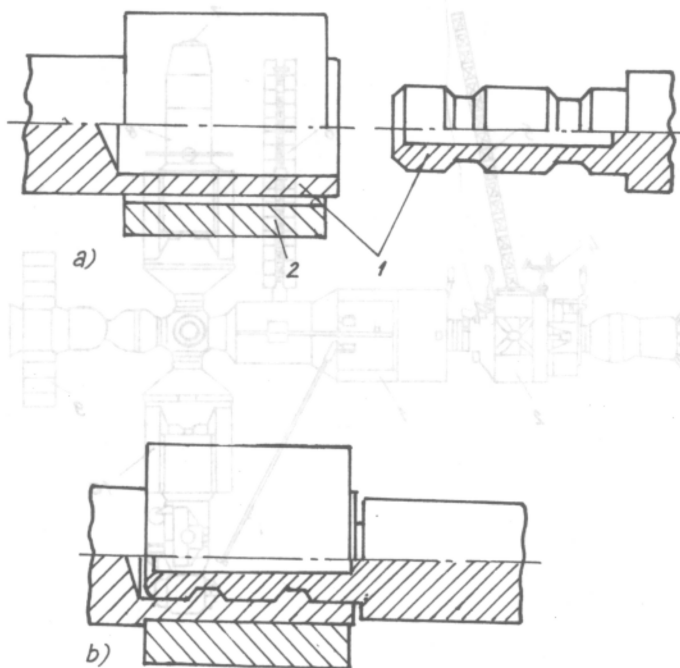


Hình 8.10. Sơ đồ tổ hợp quỹ đạo Hoà Bình:
1 - " Hòa bình "; 2 - " Lượng tử ". 3 - " Liên hợp"; 4 - giá lắp; 5 - dàn; 6 - pin mặt trời; 7- cửa ra; 8- " Lượng tử - 2 "; 9 - " Tiến bộ "; 10 - " Tinh thể ".

Trên hình 8.10 trình bày sơ đồ trạm vũ trụ "Hòa bình", khối lượng 100 tấn. Ta có thể thấy cấu trúc của trạm này gồm các con tầu và môđun thành phần ghép nối lại theo một thứ tự thiết kế nhất định.

Để ghép nối các mođun và con tầu thành phần lần lượt vào ga " Hòa bình " thành dàn, người ta đã sử dụng kỹ thuật ống nối bằng vật liệu nhớ hình, sơ đồ nguyên tắc chỉ ra trên hình 8.11.

Các ống nối bằng vật liệu nhớ hình được biến dạng nới rộng đường kính trong đến kích thước lớn hơn đường kính ngoài của các chi tiết cần nối. Sau khi nung lên cao hơn nhiệt độ chuyển biến mactenxit thuận nghịch, đường kính trong của ống nối được phục hồi về kích thước ban đầu. Lúc này xuất hiện ứng lực nén khá lớn, các chi tiết cần nối sẽ biến dạng dẻo tạo thành mối nối bền vững.

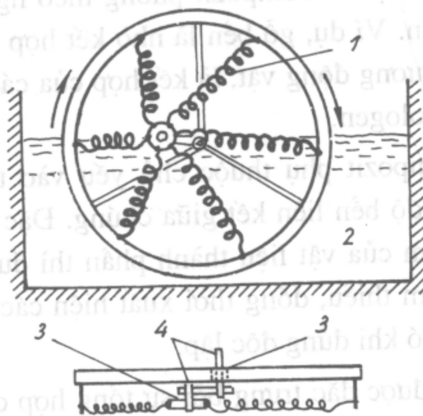


Hình 8.11. Mối nối ống (1), nhờ "múp" (2), từ kim loại nhớ hình:
a. trước khi lắp; b. sau khi lắp.

Vật liệu nhớ hình có thể được ứng dụng trong các động cơ nhiệt giản đơn với nguồn năng lượng là sự chênh lệch nhiệt độ giữa nước nóng và nước lạnh hoặc với không khí lạnh xung quanh.

Động cơ này hoạt động do sự biến đổi năng lượng nhiệt, chất lượng kém, nhiệt độ thấp, ví dụ trong môi trường nước nóng thải, địa nhiệt hoặc năng lượng mặt trời thành cơ năng. Nguyên tắc hoạt động của động cơ với cơ cấu thanh truyền trục khuỷu trên cơ sở hợp kim nhớ hình cũng tương tự như các động cơ diezen hoặc động cơ xăng thông thường, (hình 8.12).

Động cơ này hoạt động nhờ sáu lò xo xoắn từ hợp kim nhớ hình NiTi. Các trục của bánh xe công tác và trục khuỷu chuyển vị tương đối với nhau. Sự nở dài hoặc co ngắn các lò xo phụ thuộc vào chênh lệch nhiệt độ giữa môi trường nóng và lạnh, khoảng chừng từ 10 - 20^{0}C, tương tự như tiến hoặc lùi của piston trong các động cơ thông thường và làm quay bánh xe công tác.



Hình 8.12. Sơ đồ nguyên tắc động cơ GINEL với cơ cấu thanh truyền trục khuỷu và các lò xo từ vật liệu nhớ hình:

1. lò xo từ vật liệu nhớ hình; 2. nước nóng; 3. ổ trục; 4. các trục định vị.

8.3. VẬT LIỆU COMPOZIT NỀN KIM LOẠI MÀU

Sự phát triển của khoa học kỹ thuật dẫn tới nhu cầu phải có những vật liệu chất lượng cao để chế tạo các kết cấu, dụng cụ làm việc tin cậy trong những điều kiện nặng nề như tác dụng đồng thời của tải trọng lớn, nhiệt độ cao, chân không hoặc áp lực lớn. Đôi khi những yêu cầu đề ra đối với vật liệu mang những đặc tính trái ngược nhau.

Để đáp ứng yêu cầu này, có thể sử dụng vật liệu compozit.

8.3.1. Đặc điểm và phân loại vật liệu compozit

Vật liệu compozit là loại vật liệu hợp thành từ nhiều vật liệu thành phần, khác nhau về tổ chức, tính chất, không hòa tan hoặc tan rất ít vào nhau, kết hợp lại nhờ các giải pháp kỹ thuật xác định theo thiết kế.

Nguyên tắc cơ bản tạo ra compozit phỏng theo nguyên tắc kết hợp, rất phổ biến trong tự nhiên. Ví dụ, gỗ bền là nhờ kết hợp sợi xenlulozơ dai, bền với chất lignin dẻo; xương động vật, là kết hợp của các sợi mảnh, cứng, bền từ muối photphat và cologen.

Tính chất của compozit phụ thuộc chủ yếu vào tính chất của các thành phần tạo nên nó và độ bền liên kết giữa chúng. Đặc điểm nổi bật của compozit là những ưu điểm của vật liệu thành phần thì được phát huy, còn những nhược điểm thì giảm thiểu, đồng thời xuất hiện các tính chất mà vật liệu thành phần sẽ không có khi đứng độc lập.

Vật liệu compozit được đặc trưng bởi sự tổng hợp của các đặc điểm sau:

- Số lượng các vật liệu thành phần tạo nên compozit tối thiểu bằng 2.
- Hàm lượng, hình dạng, sự phân bố của chúng trong compozit được thiết kế trước.
- Thành phần hóa học của chúng rất khác nhau, luôn tồn tại ranh giới phân cách giữa chúng.
- Tính chất của compozit phụ thuộc chủ yếu vào các vật liệu thành phần với hàm lượng đủ lớn.

- Compozit có thể coi là đồng nhất vĩ mô nhưng không đồng nhất vi mô.

- Vật liệu compozit không gặp trong thiên nhiên mà là sản phẩm tạo ra của con người.

Dựa theo đặc điểm hình học mà các thành phần trong tổ chức compozit được phân loại thành nền và cốt.

Nền là thành phần liên tục trong toàn bộ thể tích khối compozit.

Cốt là thành phần gián đoạn, phân bố trong nền.

Đôi khi cốt còn được gọi là phân tử hóa bền hoặc chất nhồi.

Nền có thể là kim loại và hợp kim; cũng có thể là vật liệu hữu cơ, vô cơ, gốm, vật liệu cacbon và các vật liệu khác. Tính chất của nền quyết định các tham số công nghệ của quá trình chế tạo compozit và các đặc tính sử dụng của nó như khối lượng riêng, độ bền riêng, nhiệt độ làm việc, độ bền mỏi và khả năng chống ăn mòn.

Người ta còn phân loại vật liệu compozit theo hình học cốt, theo sự phân bố của chúng trong nền và theo bản chất của các vật liệu thành phần.

- Theo hình học cốt, vật liệu compozit chia ra ba nhóm:

Cốt hạt: kích thước của chúng nhỏ và tương tự nhau theo cả ba chiều đo.

Cốt sợi: kích thước của chúng nhỏ theo hai chiều đo.

Cốt tấm: kích thước của chúng nhỏ theo một chiều đo.

- Theo sơ đồ phân bố cốt, phân chia vật liệu compozit thành:

Compozit với sự phân bố cốt tuyến tính – cốt ở dạng sợi phân bố song song với nhau trong nền.

Compozit với sự phân bố cốt hai chiều (theo mặt) – các cốt dạng sợi, hoặc phớt phân bố trong nền ở dạng các mặt song song.

Compozit với sự phân bố cốt ba chiều (khối) – trong sơ đồ này, theo ba phương, không có sự vượt trội về mọi đặc tính của bất cứ phương nào.

Theo bản chất vật liệu thành phần, phân compozit thành bốn nhóm:

Compozit có vật liệu thành phần là kim loại và hợp kim.

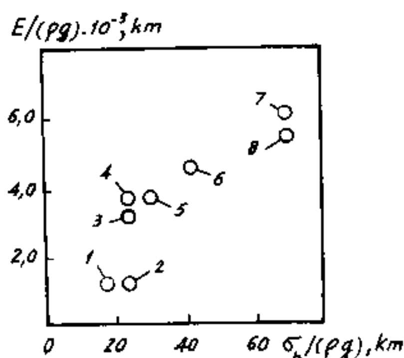
Compozit có vật liệu thành phần là các hợp chất vô cơ như oxyt, cacbit, nitrit ...

Compozit có vật liệu thành phần là các nguyên tố phi kim như B, C...

Compozit có vật liệu thành phần là các hợp chất hữu cơ (epoxi, polyephin phenol v.v.)

Tính chất của vật liệu compozit phụ thuộc không chỉ vào tính chất vật lý – hóa học của vật liệu thành phần mà cả vào độ bền liên kết giữa chúng.

Ưu điểm nổi bật của vật liệu compozit là độ bền riêng và mođun đàn hồi riêng cao hơn nhiều so với vật liệu kết cấu truyền thống, (hình 8.13).



Hình 8.13. So sánh độ bền riêng, mođun đàn hồi riêng của vật liệu compozit và các vật liệu khác:

1. nhôm; 2. titan và thép; 3. titan cốt hoá bằng sợi berili; 4. titan cốt hoá bằng sợi SiC; 5. titan cốt hoá bằng sợi bo; 6. nhôm cốt hoá bằng sợi bo; 7. nhựa epxi cốt hoá bằng sợi graphit; 8. nhựa epoxi cốt hoá bằng sợi bo.

8.3.2. Vật liệu compozit cốt hạt

Vật liệu compozit cốt hạt nền kim loại và hợp kim là loại phổ biến nhất. Compozit nhóm này có tính đẳng hướng.

8.3.2.1. Tổ chức và tính chất

Cốt hạt thường là pha rắn, có nhiệt độ nóng chảy cao, ví dụ, oxyt, nitrit cacbit, borit v.v.

Nếu kích thước cốt trong khoảng d = 0,01 ÷ 0,1μm thì xếp vào loại siêu mịn.

Loại thông thường có d trong khoảng từ 1 đến 50μm.

Đa phần compozit cốt hạt được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột. Người ta cũng đang phát triển và ứng dụng phương pháp đưa cốt trực tiếp vào nền kim loại lỏng.

Quá trình biến dạng sau khi tạo phôi và nhiệt luyện tiếp theo sẽ hình thành tổ chức lệch ổn định.

Khi đặt tải, nền sẽ chịu toàn bộ, các phân tử cốt có vai trò cản trở sự phát triển của biến dạng dẻo bằng cách hãm lệch hoặc ngăn trở các dạng trượt khác (biên giới hạt và siêu hạt). Để đạt được hiệu quả tốt nhất, hàm lượng cốt hạt cần khoảng 5-10% (thể tích).

Ảnh hưởng đến độ bền của compozit cốt hạt có nhiều yếu tố, trong đó quan trọng hơn cả là hàm lượng thể tích cốt, mức độ phân tán, khoảng cách giữa các phân tử, kích thước hạt và liên kết giữa cốt với nền.

Theo công thức Orowan, sự hãm lệch, cản trở biến dạng dẻo tăng khi khoảng cách giữa các phân tử cốt giảm đi,

$$\tau = \frac{G.b}{l} \qquad (8.3)$$

trong đó: G: mođun trượt của vật liệu nền;

b: vectơ burgers;

l: khoảng cách giữa các phần tử hóa bền.

Với các phần tử khó chảy, phân tán, hãm lệch hiệu quả thì nhiệt độ kết tinh lại của nền có thể tăng lên khá cao, đạt tới 0,85 Tch.

8.3.2.2. Vật liệu compozit cốt hạt nền nhôm

Nhôm là kim loại nhẹ và có nhiệt độ nóng chảy không cao, 660°C. Nhờ các đặc điểm này, nó trở thành vật liệu nền có nhiều triển vọng để chế tạo các compozit kết cấu nhẹ, độ bền riêng cao.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu compozit nền nhôm với các cốt hạt như SiO_2, SiC, BN, Gr v.v... Nhưng cho đến nay, ứng dụng phổ biến quy mô công nghiệp chủ yếu vẫn là compozit nền nhôm cốt hạt Al_2O_3.

Compozit loại này còn gọi là SAP. Với hàm lượng Al_2O_3 tăng dần, SAP được ký hiệu lần lượt là SAP - 1, SAP - 2, SAP - 3, SAP - 4, (bảng 8.9).

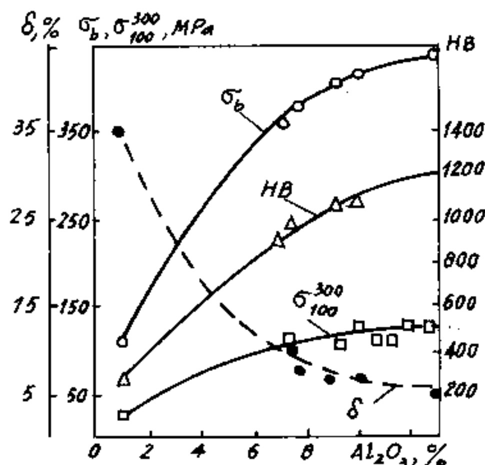
Bảng 8.9. Thành phần, cơ tính của SAAP

Vật liệu	Al_2O_3,%	σ_b, MPa	$\sigma_b/(\rho g)$, km	$\sigma_{0,2}$, MPa	δ, %	E, GPa	$E/(\rho g)$, 10^3 km
SAP - 1	6 ÷ 8	300	11	220	7	67	2,1
SAP - 2	9 ÷ 12	350	13	280	5	71	2,6
SAP - 3	13 ÷ 17	400	15	320	3	76	2,8
SAP - 4	18 ÷ 22	450	17	370	1,5	80	2,9

Quy trình chế tạo SAP bao gồm ép bột nhôm đã oxy hóa một phần để tạo hình và thiêu kết ở nhiệt độ xác định tiếp theo. Các hạt bột nhôm được nghiền cơ học có dạng vẩy, chiều dầy xấp xỉ 1μm với màng Al_2O_3 phủ ngoài cỡ 0,01- 0,1μm. Tổ chức của SAP là các hạt Al_2O_3 nhỏ mịn phân bố đều trên nền nhôm. Tăng hàm lượng Al_2O_3 sẽ làm tăng bền, tăng cứng và tăng độ bền nóng. Trong trường hợp này độ dẻo của nó bị giảm đi, (hình 8.14).

Do sự ổn định cao, không hòa tan vào nhôm và hầu như không kết tụ lớn lên khi tăng nhiệt độ, nên các phần tử Al_2O_3 phân tán, kích thước nhỏ, phân bố đều, sẽ đảm bảo hóa bền rất mạnh ở nhiệt độ thường và duy trì cơ tính cao đến tận 500^0C.

Khi gia công tạo hình vật liệu SAP, nên sử dụng gia công biến dạng nóng. Gia công cắt gọt và hàn SAP có thể thực hiện tương đối dễ dàng. Từ SAP, người ta chế tạo các bán thành phẩm dạng tấm, ống, phôi dập và các chi tiết, kết cấu làm việc ở vùng nhiệt độ 300 ÷ 500^0C, khi yêu cầu độ bền riêng lớn, ổn định chống ăn mòn cao. Ví dụ, chế tạo piston, cánh máy nén, cánh quạt gió và tuốc bin, các bình ngưng tụ hoặc đựng hóa chất trong công nghiệp dầu khí, lõi biến thế trong kỹ thuật điện v.v.



Hình 8.14. Phụ thuộc cơ tính vào hàm lượng Al_2O_3 của SAP.

8.3.2.3. Vật liệu compozit cốt hạt nền niken

Compozit nền niken là loại vật liệu bền nóng. Nền có thể là niken hoặc hợp kim của Ni+20%Cr. Cốt hạt phổ biến trong các compozit này là oxyt thory (ThO_2) và oxyt hafini (HfO_2). Đặc điểm của các oxyt là độ cứng tế vi rất cao và độ bền nén lớn, (bảng 8.10). Cơ tính của hai oxyt này chênh nhau không đáng kể.

Bảng 8.10. Cơ tính của oxyt ThO_2

Độ cứng tế vi MPa	Giới hạn bền nén ở nhiệt độ				
	20°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
9690	1372	1078	588	490	352,8

Độ bền nóng của compozit nền niken cốt hạt phụ thuộc cả vào khối lượng, kích thước hạt cốt, cũng như vào hình dạng, kích thước, tổ chức hạt

và siêu hạt của nền tạo thành, khi gia công áp lực và nhiệt luyện với quy trình tối ưu.

Ở nhiệt độ trung bình và nhiệt độ thường các compozit nền niken cốt hạt không tỏ ra ưu việt hơn hợp kim niken hóa bền nhiệt luyện, tôi và hóa già. Nhưng ở nhiệt độ cao, độ bền lâu của compozit trở nên vượt trội so với hợp kim niken bền nóng truyền thống, (bảng 8.11).

Bảng 8.11. Độ bền lâu của một số vật liệu bền nóng nền niken

Hợp kim hoặc compozit cốt hạt	Bản thành phần	σ_{1000}, MPa, ở nhiệt độ, ^0C			
		900	1000	1100	1200
Ni + 2% ThO_2	Thỏi	140	120	100	65
Ni + 2% HfO_2	Thỏi	95	80	65	40
(Ni+20%Cr)+ 2% HfO_2	Tấm	105	85	65	40
Ni+11Cr+2,75Ti+5,5Al +4Mo+4,5Co+5W+2Fe +0,16C+0,02B	Thỏi	170	70	20	–

Compozit nền niken cốt hạt được sử dụng để chế tạo các kết cấu, chi tiết làm việc ở 1100 ÷ 1200^{0}C.

Từ các compozit này chế tạo ra bán thành phẩm dạng ống, thỏi, tấm, dây... Chúng được ứng dụng chủ yếu trong ngành chế tạo động cơ máy bay, làm buồng đốt, làm bộ ổn định ngọn lửa, các ống dẫn hoặc bình chứa làm việc ở nhiệt độ cao, môi trường ăn mòn mạnh.

8.3.3. Vật liệu compozit cốt sợi

Vật liệu compozit cốt sợi có thể được thiết kế với các loại nền khác nhau. Ở đây chỉ đề cập loại nền dẻo từ kim loại hoặc hợp kim.

Những yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của compozit gồm độ bền của sợi cốt, mođun đàn hồi của nền, độ bền liên kết nền – cốt, định hướng sợi cốt và hàm lượng sợi trong compozit.

Sợi cốt có thể bằng các vật liệu khác nhau, chiều dài có thể liên tục hoặc gián đoạn, đường kính thiết diện có thể thay đổi từ phần mười đến hàng trăm micromet, nhưng độ bền và mođun đàn hồi của chúng bao giờ cũng phải lớn hơn rất nhiều so với nền.

8.3.3.1. Sự hóa bền bằng cốt sợi

Khi điều kiện liên kết hoàn hảo giữa nền và cốt, lực ngoài tác dụng song song với trục sợi, chiều dài sợi cốt vô cùng lớn được đảm bảo thì độ bền compozit cốt sợi một chiều song song với hàm lượng thể tích cốt sợi $V_s > V_{th}$ sẽ được xác định theo công thức:

$$\sigma_b^k = \sigma_b^s \ V_s + \sigma_b^n (1 - V_s) \qquad (8.4)$$

Giá trị V_{th} thay đổi từ 1 đến 50%.

Giới hạn bền của compozit, σ_b^k sẽ giảm đi khi tăng V_s ở vùng $V_s < V_{th}$.

Một trường hợp ngoại lệ nữa, đó là khi $V_s > 0,8 \div 0,9$ lúc này về kỹ thuật sẽ không đảm bảo khả năng điền đầy vật liệu nền vùng không gian giữa các sợi cốt; liên kết nền cốt trở nên xấu đi và chúng có thể dễ dàng trượt tương đối với nhau. Trường hợp này, khi tăng V_s thì giá trị V^k_b sẽ không phù hợp với công thức trên.

Trường hợp sợt cốt không thỏa mãn điều kiện liên tục (dài vô hạn), để có thể tận dụng hoàn toàn tác dụng hóa bền, tương đương với sợi liên tục, cần đảm bảo điều kiện: $l_s \geq 15\ l_{th}$

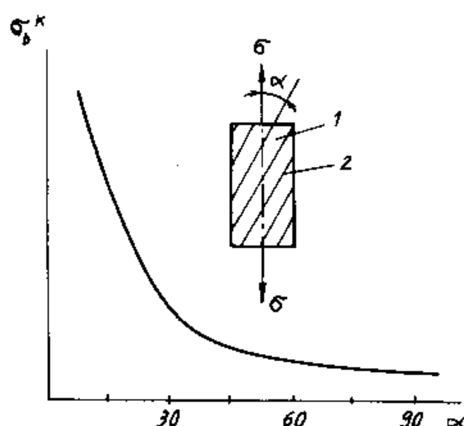
Chiều dài tới hạn của sợi, l_{th} được xác định theo công thức sau:

$$l_{th} = \frac{\sigma_b^s}{2\tau}.d, \qquad (8.5)$$

trong đó: d: đường kính sợi cốt;

τ: ứng xuất tiếp trong nền trên biên giới nền – cốt, trường hợp gần đúng có thể xác định bằng giới hạn chảy khi trượt, τ_{ch}^m.

Cơ tính của compozit sợi phụ thuộc rất mạnh vào sự định hướng giữa sợi cốt và lực tác dụng, (hình 8.15).



Hình 8.15. Ảnh hưởng của góc định hướng giữa sợi cốt và lực tác dụng đến cơ tính của compozit.

Ta thấy sự phát triển vết nứt kèm theo sự phá hủy liên kết biên giới nền cốt và kéo sợi cốt tuột khỏi nền bao quanh. Sự tiêu hao năng lượng để khắc phục ma sát nền cốt và phá đứt liên kết giữa chúng sẽ nâng cao khá mạnh độ bền vật liệu compzit cốt sợi với trường hợp nền đồng nhất. Chính do đặc điểm này, độ dai phá hủy của compozit nền dẻo, cốt sợi giòn sẽ tăng lên khi tăng đường kính sợi cốt, thể tích cốt sợi, độ dẻo và bền của nền.

Do đặc điểm phát triển gián đoạn vết nứt của compozit nhờ sự cản trở của các sợi cốt, nên trong cùng những điều kiện thử như nhau, thời gian và số chu kỳ cần thiết để phá hủy mỏi của vật liệu compozit lớn hơn so với của kim loại và hợp kim

8.3.3.2. Chế tạo compozit nền kim loại cốt sợi

Lựa chọn phương pháp chế tạo compozit nhóm này dựa vào các yếu tố sau:

- Kích thước, hình dạng, bản chất của vật liệu ban đầu.
- Khả năng tạo ra mối liên kết biên giới cốt nền bền vững.
- Tạo ra được sự phân bố đồng đều cốt trong nền.
- Khả năng phối hợp tạo ra compozit với chế tạo chi tiết.
- Tính kinh tế của quá trình công nghệ.

Khi sản xuất compozit nền kim loại, các quy trình được sử dụng phổ biến gồm:

Quá trình pha rắn, quá trình pha lỏng, quá trình pha khí, quá trình hóa học và điện hóa.

Quá trình pha rắn tạo ra compozit bằng một trong các giải pháp sau: hàn khuếch tán dưới áp lực, hàn nổ, gia công áp lực, ép với thiêu kết tiếp theo.

Quá trình pha lỏng bao gồm sự tẩm cốt. Trước khi tẩm, các sợi cốt được phân bố, sắp xếp theo thứ tự được thiết kế trước. Quá trình tẩm cốt có thể xảy ra dưới áp lực, trong chân không hoặc phối hợp chân không với áp lực. Phương pháp này bị hạn chế do khả năng phản ứng mạnh giữa nền và cốt khi tiếp xúc ở nhiệt độ cao.

Quá trình pha khí được dùng để tạo lớp phủ mỏng trên sợi cốt tránh sự phá hủy khi cốt, nền tương tác với nhau. Năng suất của phương pháp này thấp, đó là nguyên nhân hạn chế phổ biến ứng dụng.

Phương pháp phun phủ platma sẽ cho năng suất cao hơn tuy chất lượng dính bám của lớp phủ với sợi cốt có kém hơn so với bốc hơi hoặc ngưng tụ chân không.

Phương pháp điện hóa cho phép tạo vật liệu compozit do sự lắng tụ vật liệu nền trên sợi cốt. Quá trình xảy ra ở nhiệt độ thấp, không có áp lực. Do vậy, phương pháp này hầu như không ảnh hưởng đến chất lượng sợi cốt.

Phương pháp hóa học rất ưu việt để tạo ra lớp phủ lên sợi cốt không dẫn điện. Thực chất của phương pháp này là quá trình hoàn nguyên ion kim loại trên bề mặt sợi cốt.

Để đảm bảo phát huy đầy đủ ưu việt của compozit, nên phối hợp quá trình chế tạo chi tiết, kết cấu trực tiếp trong quá trình sản xuất compozit.

8.3.3.3. Vật liệu compozit nền nhôm cốt sợi

Nền trong trường hợp này có thể là nhôm kỹ thuật hoặc hợp kim nhôm biến dạng, ví dụ AlMn 1,5; AlMg 6; AlCu4Mg1,5 Mn 0,6; SAP.

Để làm cốt có thể sử dụng các vật liệu như dây thép độ bền cao (08Cr18Ni 9Ti; Cr15Ni4NMo3 v.v.), sợi bo, sợi cacbon, râu đơn tinh thể cacbua silic. Trong bảng 8.12. trình bày tính chất một số sợi cốt.

Bảng 8.12. Tính chất một số sợi cốt

Vật liệu	Nhiệt độ nóng chảy, ^0C	Khối lượng riêng ρ, g/cm^3	Mođun đàn hồi E, $MPa.10^{-3}$	Giới hạn bền σ_b, $MPa.10^{-3}$	1/(ρg)	
					Giới hạn bền σ_b, km	Mođun đàn hồi E ($km.10^{-3}$)
Sợi						
Bo	2040	2,63	380-420	2,5 – 3,5	95-133	14,5-15,9
Cacbon	3000	1,7	196-296	1,96-3,96	117-176	11,7-17,4
Oxyt nhôm	2054	3,96	500	2,1 – 2,6	52 – 65	12,6
Dây						
Berili	1284	1,8	290	1,0 – 1,3	55 – 65	15,76
Vonfram	3400	19,3	400	4,2	21	2,07
Thép	1300	7,8	200	3,6 ÷4,0	54-51	2,56
Râu đơn tinh thể						
Nitrit nhôm	2400	3,3	380	15	455	11,5
Cacbua silic	2650	3,21	580	37	1150	18
Nitorit silic	1900	3,18	495	15	472	15,6

Dưới đây trình bày chi tiết hơn một số loại compozit nền nhôm cốt sợi.

a) Compozit nền nhôm cốt sợi thép

Để chế tạo compozit loại này công nghệ được dùng phổ biến hơn cả là cán nóng. Các tham số chủ yếu của công nghệ cán compozit sợi thép là

nhiệt độ cán, phương cán và mức độ biến dạng. Nhiệt độ cán được chọn căn cứ vào nhiệt độ thải bền của sợi thép. Với các cốt sợi từ thép 08Cr18Ni9Ti và 12Cr18Ni10Ti nhiệt độ cán nóng được chọn vào khoảng 380 – 400°C và 420 – 450°C tương ứng.

Phương cán cần được chọn hợp lý để tránh làm đứt sợi cốt nếu cán dọc trục sợi, hoặc gây xô lệch cốt nếu cán theo chiều vuông góc trục sợi.

Trong bảng 8.13. trình bày cơ tính một số compozit nền nhôm cốt sợi thép.

Bảng 8.13. Cơ tính một số compozit nền nhôm cốt sợi thép

Vật liệu nền	Cốt		Khối lượng riêng, t/m³	Độ bền, MPa	Mođun đàn hồi E.10⁻³ ,MPa
	Sợi thép, MPa	Hàm lượng, %			
Al Cu 4,3 Mg 0,6 Mn 0,6	Cr 18 Ni 9 Ti (1850)	7 - 24	3,1 – 3,9	160 – 465	100
Al Mg 6	Cr 18 Ni 9 Ti (2000)	5 – 20	2,9 – 3,7	390 – 630	70 – 90
SAP - 1	Cr 15 Ni 4 N Mo 3 (4200)	40	4,8	1700	100

Độ bền của compozit nền nhôm với 25 – 40% cốt sợi thép sẽ vượt tất cả các hợp kim nhôm độ bền cao và xấp xỉ các hợp kim titan.

Có thể tăng cường thêm độ bền compozit nền nhôm cốt sợi thép bằng biến dạng nguội với mức độ biến dạng hợp lý, hoặc tôi với hóa già tiếp theo nếu hợp kim làm nền có thể hóa bền bằng nhiệt luyện.

Các compozit nền SAP cốt sợi thép sẽ có độ bền nóng cao. Ví dụ SAP-1 hóa bền bằng 15% cốt sợi từ thép Cr 18 Ni 9, ở 250°C sẽ có độ bền tăng thêm 2,3 lần, ở 350°C - 3,9 lần, ở 500°C - 5,6 lần so với SAP - 1 không cốt hóa.

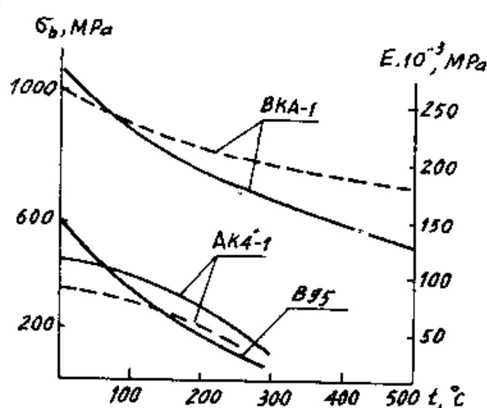
b) Compozit nền nhôm cốt sợi bo

Loại vật liệu này có độ bền và mođun đàn hồi cao, có thể làm việc tốt ở vùng nhiệt độ 400 – 500°C.

Khi chế tạo compozit này cần chú ý tránh xảy ra tương tác giữa nền và cốt. Các sợi bo được phủ bọc một lớp nitrit bo hoặc cacbua silic. Kỹ thuật này giảm thiểu sự tương tác giữa sợi bo và nền nhôm, ngay cả khi nền ở trạng thái lỏng.

Độ bền và mođun đàn hồi của compozit nền nhôm chứa 50% thể tích sợi bo, trong vùng nhiệt độ ≤ 500°C cao hơn so với các hợp kim nhôm bền cao B95 và bền nóng AK 4 – 1, (hình 8.16).

Khối lượng riêng của compozit chứa 50% sợi bo khoảng 2650 kg/m^3, độ bền riêng của compozit này đạt 45 km.



Hình 8.16. Biến đổi độ bền (—) và mođun đàn hồi, (---) theo nhiệt độ của compozit 50% sợi Bo, hợp kim B95 và AK 4-1.

c) Compozit nền nhôm cốt sợi cacbon

Sợi cacbon kém sợi bo về mođun đàn hồi, độ bền, nhưng nhẹ hơn và nhiệt độ nóng chảy cao hơn.

Compozit nền nhôm cốt sợi cacbon sẽ nhẹ hơn và rẻ hơn compozit nền nhôm cốt sợi bo. Tuy giá trị độ bền nhỏ hơn nhưng độ bền riêng của

compozit nền nhôm cốt sợi cacbon so với compozit nền nhôm cốt sợi bo không chênh nhau nhiều, tương ứng bằng 42 km và 45 km.

Công nghệ chế tạo compozit cốt sợi cacbon tương đối phức tạp do sự tương tác của sợi cacbon với nền nhôm khá mạnh ở nhiệt độ cao.

Một trong những phương án công nghệ để chế tạo compozit này là kéo nhanh chùm sợi cacbon đã được xử lý qua bể nhôm lỏng.

Do cơ tính sợi cacbon biến đổi trong một chặng rộng phụ thuộc vào quá trình graphit hóa, nên các sản phẩm compozit nền nhôm cốt sợi cacbon cũng có một khoảng biến thiên rất rộng về chất lượng, đặc biệt là các chỉ tiêu cơ tính.

Ví dụ, độ bền của compozit loại này với 18 – 53% thể tích sợi cacbon sẽ dao động trong khoảng giá trị: 150 ÷ 400 đến 500 ÷ 1000 MPa, còn môđun đàn hồi $E = (116 \div 168).10^3$ MPa.

Nhờ hoàn thiện quy trình công nghệ chế tạo mà việc cải thiện chất lượng của compozit cốt sợi cacbon, đặc biêt là nâng cao các chỉ tiêu cơ tính có thể đạt được một cách hiệu quả.

8.3.3.4. Compozit nền hợp kim magie và titan cốt sợi

Magie và hợp kim của nó có khối lượng riêng nhỏ hơn nhôm và hợp kim nhôm, bằng khoảng 1800 đến 2300 kg/m^3

Ưu điểm này làm cho compozit nền magie và hợp kim magie nhẹ và có độ bền riêng cao.

Các hợp kim magie biến dạng, hóa bền bằng sợi bo, khi hàm lượng cốt khoảng 50% thể tích sẽ có độ bền riêng lớn hơn 50 km. Do sự tương hợp giữa sợi bo và hợp kim magie, công nghệ chế tạo compozit này sẽ đỡ phức tạp hơn.

Để cải thiện cơ tính và đặc biệt là nâng cao độ bền riêng, người ta hợp kim hóa nền bằng liti rất nhẹ và tận dụng khả năng sử dụng cốt sợi cacbon.

Tuy nhiên công nghệ đưa sợi cacbon vào nền hợp kim magie sẽ khá phức tạp, bởi vì một mặt do độ dẻo công nghệ của hợp kim magie thấp, mặt

khác magie có xu hướng tạo ra các màng oxyt xốp cản trở hình thành liên kết bền vững giữa nền với sợi cacbon.

Các hợp kim titan có thể sẽ được tăng cường độ bền nóng và modun đàn hồi bằng công nghệ compozit không?

Trả lời câu hỏi này về mặt lý thuyết hoàn toàn là có thể. Tuy vậy trong thực tế, do nhiều nguyên nhân như hoạt tính của Ti ở nhiệt độ cao quá lớn, tương tác của nó với nhiều loại cốt như bo, cacbua silic, oxyt nhôm khá mạnh, thêm nữa sự hấp thụ khí gây hóa giòn nền v.v. đã làm quá trình nghiên cứu và áp dụng công nghệ chế tạo compozit nền hợp kim titan gặp nhiều trở ngại và chậm tiến triển.

Trong bảng 8.14. trình bày cơ tính của hợp kim BT6 (6% Al, 4% V, còn lại Ti) cốt hóa bằng sợi Mo, Be và SiC. Có nhận xét rằng, modun đàn hồi riêng được nâng cao mạnh nhất khi sử dụng sợi SiC để hóa bền.

Bảng 8.14. Cơ tính của compozit nền hợp kim titan BT6

Cốt			Vật liệu compozit				
Tên	%	σ_b, MPa	ρ, t/m^3	σ_b, MPa	$\sigma_b/(\rho.g)$, km	E, G Pa	$E/(\rho.g)$. 10^{-3}, km
Mo	30	2300	6,25	1400	22	200	3,2
Be	33	1050	-	1050	-	168	-
SiC*	25	2550	4,3	9,0	23	210	5

* Nền là titan kỹ thuật

8.3.3.5. Compozit nền niken cốt sợi

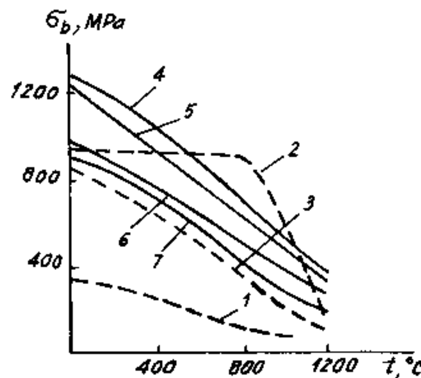
Mục tiêu của hóa bền hợp kim niken bằng các sợi cốt chủ yếu là tăng thêm thời gian làm việc và nhiệt độ chịu đựng của vật liệu này đến 1100 – 1200^{0}C. Để làm cốt cho nền hợp kim niken, người ta có thể sử dụng các râu đơn tinh thể Al_2O_3, các sợi kim loại và hợp kim khó chảy trên cơ sở W, Mo, các sợi cacbon và cacbua silic.

Compozit nền niken hoặc hợp kim Ni – Cr cốt sợi Al_2O_3 dạng râu đơn tinh thể chủ yếu được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột. Để cải thiện liên kết nền cốt, người ta phối liệu thêm bột Ti và Cr. Compozit với

hàm lượng 9% râu đơn tinh thể Al_2O_3 có thể đạt được giới hạn bền khoảng 1800 – 2100 MPa, độ bền riêng khoảng 22 – 25 km.

Phổ biến hơn cả trong ứng dụng công nghiệp là compozit với cốt sợi từ vonfram và hợp kim của nó. Trong trường hợp này, người ta sử dụng công nghệ cán hoặc kỹ thuật hàn nổ để chế tạo compozit.

Trên hình 8.17 chỉ rõ độ bền của compozit nền hợp kim Ni – Cr với hàm lượng cốt sợi trong khoảng 15 – 34% luôn cao hơn các hợp kim niken bền nóng ở mọi nhiệt độ.



Hình 8.17. Sự phụ thuộc giới hạn bền vào nhiệt độ của:
Ni (1); hợp kim KC 6K (2); hợp kim XH 60B (3); và compozit nền XH 60B với cốt sợi BT15; 35% (4); 28% (5); 22% (6); 15% (7).

Compozit nền XH60B với 35% cốt sợi BT15 có modun đàn hồi $E = 265.10^3$ MPa, độ bền lâu trên cơ sở 100 giờ ở 1100^0C và 1200^0C đạt 104 và 55 MPa.

Compozit nền là hợp kim XC6K (11% Cr, 2,75% Ti, 5,5% Al, 4% Mo, 4,5% Co, ≤ 2,5% Fe, 5% W, 0,16% C, 0,02%B, ≤ 0,4% Mn, ≤ 0,4% Si)

cốt sợi vonfram, BA, đường kính 0,5mm, có độ bền lâu cao hơn hợp kim XC6K. Khi tải trọng và độ bền lâu đòi hỏi như nhau, thì compozit luôn luôn có khả năng làm việc ở nhiệt độ cao hơn 100^0C so với nhiệt độ làm việc của hợp kim XC6K không cốt hóa.

Việc nghiên cứu hoàn thiện công nghệ để sử dụng các sợi cacbua silic và sợi cacbon làm cốt trong compozit nền Ni sẽ hứa hẹn cho ta những compozit bền nóng làm việc lâu hơn, ở nhiệt độ cao hơn.

8.3.4. Ứng dụng vật liệu compozit nền kim loại màu

Compozit có nhiều ưu việt, đặc biệt là độ bền riêng và mođun đàn hồi riêng lớn. Một số compozit có độ bền nóng cao, khả năng làm việc lâu dài ở nhiệt độ cao.

Nhược điểm của compozit nền kim loại là giá thành tương đối cao và công nghệ chế tạo khá phức tạp. Tuy vậy các nhược điểm này sẽ được khắc phục dần trong quá trình phát triển, tiến bộ của khoa học, công nghệ.

Do các tính chất đặc biệt, compozit nền kim loại trong nhiều lĩnh vực trở thành vật liệu không thể thay thế.

Compozit nền nhôm cốt sợi bo đã được sử dụng khá phổ biến trong ngành hàng không để chế tạo máy bay và trong lĩnh vực du hành vũ trụ. Từ compozit này người ta chế tạo cánh đuôi ngang, cánh tà sau của máy bay, cánh quạt và các thùng chứa nhiên liệu của máy bay lên thẳng v.v.

Lĩnh vực ứng dụng compozit nền kim loại liên tục mở rộng. Ngoài việc cải thiện các tính năng kỹ thuật của nhiều chi tiết, kết cấu quan trọng, sử dụng compozit kim loại cho khả năng tiết kiệm khoảng 20 – 30% về khối lượng.

Các chi tiết từ compozit nền nhôm cốt sợi bo làm giảm khoảng 30 – 40% khối lượng so với trường hợp sử dụng hợp kim titan, đồng thời đảm bảo độ bền lâu và giới hạn bền mỏi cao hơn khi nung đến 500^0C.

Hiệu quả giảm khối lượng có ý nghĩa cực kỳ quan trọng đối với các thiết bị bay. Nó cho phép tăng tải trọng hữu ích và tầm bay xa của máy bay chiến đấu. Chẳng hạn, giảm bớt khối lượng của máy bay tiêm kích F-15 đi 6% tức khoảng 1100 kg sẽ dẫn tới làm tăng tầm bay xa lên 15%.

Giá thành hiện nay cho việc đưa 1 kg từ mặt đất lên đến quỹ đạo bay ổn định trong lĩnh vực du hành vũ trụ khoảng 30 nghìn USD. Việc sử dụng compozit nền nhôm cốt sợi bo chế tạo các kết cấu trong tầu vũ trụ "Satle" cho phép giảm bớt khoảng 82 kg khối lượng. Điều này cũng có nghĩa giảm chi phí khoảng 2,5 triệu USD. Nó hoàn toàn có thể bù đắp chi phí cao của công nghệ chế tạo các sản phẩm compozit.

Hãng Toyota Nhật Bản đã sử dụng compozit nền nhôm cốt sợi ngắn từ Al_2O_3 và SiO_2 (d = 3μm, l = 10μm) để chế tạo các bộ phận của piston động cơ công suất lớn thay cho hợp kim niken. Điều này cho phép nâng cao nhiệt độ buồng cháy nhiên liệu, nâng cao công suất động cơ. Do nâng cao độ chống mài mòn của piston, hành trình của ôtô tăng đến 300 nghìn km.

BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

IA (1)	IIA (2)	IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIB (7)	VIIIB (8)	(9)	(10)	IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IV (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	O (18)
1 **H** 1,0079																	2 **He** 4,0026
3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,0121											5 **B** 10,811	6 **C** 12,011	7 **N** 14,0067	8 **O** 15,999	9 **F** 18,9984	10 **Ne** 20,1797
11 **Na** 22,989	12 **Mg** 24,305											13 **Al** 26,9815	14 **Si** 28,0855	15 **P** 30,9737	16 **S** 32,08	17 **Cl** 35,4527	18 **Ar** 39,948
19 **K** 39,098	20 **Ca** 40,078	21 **Sc** 44,955	22 **Ti** 44,88	23 **V** 50,941	24 **Cr** 51,996	25 **Mn** 54,938	26 **Fe** 55,847	27 **Co** 58,933	28 **Ni** 58,69	29 **Cu** 63,546	30 **Zn** 65,39	31 **Ga** 69,723	32 **Ge** 72,61	33 **As** 74,9215	34 **Se** 78,96	35 **Br** 79,904	36 **Kr** 83,80
37 **Rb** 85,467	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,905	40 **Zr** 91,224	41 **Nb** 92,906	42 **Mo** 95,94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101,07	45 **Rh** 102,905	46 **Pd** 106,42	47 **Ag** 107,868	48 **Cd** 112,411	49 **In** 114,82	50 **Sn** 118,710	51 **Sb** 121,75	52 **Te** 127,60	53 **I** 126,904	54 **Xe** 131,29
55 **Cs** 132,905	56 **Ba** 137,32	57 **La** 138,90	72 **Hf** 178,49	73 **Ta** 180,94	74 **W** 183,85	75 **Re** 86,207	76 **Os** 190,2	77 **Ir** 192,22	78 **Pt** 195,08	79 **Au** 196,966	80 **Hg** 200,59	81 **Tl** 204,383	82 **Pb** 207,2	83 **Bi** 208,980	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** 226,025	89 **Ac** 227,02	104 **Unq**	105 **Unp**	106 **Unh**	107 **Uns**	108 **Uno**	109 **Une**									

58 **Ce** 140,115	59 **Pr** 140,9076	60 **Nd** 144,24	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150,36	63 **Eu** 151,965	64 **Gd** 157,25	65 **Tb** 158,9253	66 **Dy** 162,50	67 **Ho** 164,9303	68 **Er** 167,26	69 **Tm** 168,9342	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 174,967
90 **Th** 232,0381	91 **Ps** 231,0358	92 **U** 238,0289	93 **Np** 237,0482	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (260)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Б.А.Колачев и.д.р — *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.* М. Металлургия .2001.
2. Фридлядер и.д.р — *Бериллий - материал современной техники.* М. Металлургия .1992.
3. Захаров М.В и.д.р — *Жаропрочные сплавы.* М. Металлургия .1972.
4. Белов и.д.р — *Металловедение титана и его сплавов.* М. Металургия.1992.
5. Папиров — *Структура и свойства сплавов.* М.Энергоиздат. 1981
6. Фридлядер — *Алюминиевые деформируемые конструкционые сплавов.* М. Металургия. 1979.
7. Lê Công Dưỡng — *Vật liệu học*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1996.
8. Walter L. Lachman — *Metal, Carbon/Graphite and Ceramic Matrix composites, in Engineered materials Handbook*, Vol 1. Composites, Metals Park, OHIO, 1988

VẬT LIỆU KIM LOẠI MÀU

Tác giả: PGS, TS NGUYỄN KHẮC XƯƠNG

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS, TS TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập : ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

Sửa bài : NGỌC LINH

Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 1000 cuốn, khổ 16x24cm, tại Nhà in KH & CN

Giấy phép xuất bản số: 113-354-28/1/2003

In xong và nộp lưu chiểu tháng 2 năm 2003